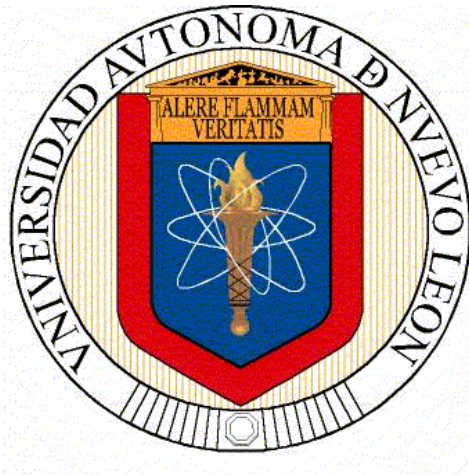


**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DE NUEVO LEÓN
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICO-MATEMÁTICAS**



**ANÁLISIS DE LA DINÁMICA ATÓMICA DURANTE LA
COALESCENCIA DE NANOPARTÍCULAS DE PLATA**

POR

ENRIQUE GUEVARA CHAPA

**EN OPCIÓN AL GRADO DE
DOCTOR EN INGENIERÍA FÍSICA INDUSTRIAL**

MARZO 2015

Universidad Autónoma de Nuevo León
Facultad de Ciencias Físico-Matemáticas
División de Estudios de Posgrado



**Análisis de la Dinámica Atómica Durante la Coalescencia de
Nanopartículas de Plata**

Por

Enrique Guevara Chapa

**En Opción al Grado de
Doctor en Ingeniería Física Industrial**

Marzo de 2015

© Copyright de Enrique Guevara Chapa 2014 Ph.D.
Todos los derechos reservados

Certifico haber leído esta tesis y que, en mi opinión, es completamente adecuada en enfoque y calidad para el grado de maestro en ciencias.

(Dr. Sergio Mejía Rosales) Primer Asesor de tesis

Certifico haber leído esta tesis y que, en mi opinión, es completamente adecuada en enfoque y calidad para el grado de maestro en ciencias.

(Dr. Edgar Martínez Guerra) Segundo Asesor de tesis

Certifico haber leído esta tesis y que, en mi opinión, es completamente adecuada en enfoque y calidad para el grado de maestro en ciencias.

(Dr. Diana Berenice Hernández Uresti)

Certifico haber leído esta tesis y que, en mi opinión, es completamente adecuada en enfoque y calidad para el grado de maestro en ciencias.

(Dr. Miguel Gracia Pinilla)

Certifico haber leído esta tesis y que, en mi opinión, es completamente adecuada en enfoque y calidad para el grado de maestro en ciencias.

(Dr. Jorge Adrián Aldaco Castañeda)

Comité de tesis

Prefacio

La nanotecnología es posiblemente la frontera tecnológica más amplia y la más prometedora actualmente. El manipular los elementos a nivel atómico, nos permite entender y manejar materiales cómo nunca antes. Al igual que en todas las fronteras anteriores, la investigación teórica y experimental, van muy ligadas con el desarrollo de aplicaciones prácticas y utilizables en el corto plazo. Constantemente se están abriendo nuevas puertas y posibilidades para la ciencia pura y para la ingeniería aplicada. Cada combinación de elementos nueva, cada estructura de distinto tamaño, cada nuevo método de síntesis, puede llevar a un avance significativo que permita crear, entre otras aplicaciones, un bactericida, desarrollar un nuevo sensor o producir un plástico biodegradable y resistente.

Es por esto que si se conoce a fondo los principios básicos del comportamiento de los átomos, las nanopartículas y las interacciones que se tienen, se puede avanzar con mayor rapidez y con pasos más firmes hacia la búsqueda de aplicaciones directas. Para lograr este entendimiento, la investigación teórica es necesaria, pero antes de utilizarla e interpretar sus resultados, se tiene que estar seguros que las herramientas teóricas, funcionan adecuadamente, comparando constantemente los resultados calculados en el papel o en la computadora, contra la realidad física que se desea modelar. Los resultados experimentales moldean la teoría y la teoría guía el camino para generar los resultados experimentales adecuados.

Con lo anterior en mente se ha escrito esta tesis desde un punto de vista teórico, pero con la intención de incidir en alguna medida en la física experimental lo que permitiría encontrar aplicaciones tecnológicas de manera más rápida y eficiente. De esta manera se estaría contribuyendo al avance de la nanotecnología.

Sería lamentable ser un átomo en un mundo sin físicos. Los físicos están hechos de átomos. Un físico es la forma de los átomos de saber sobre átomos.

-George Wald

Agradecimientos

A mi esposa, por la paciencia, el apoyo y la energía para escribir esta tesis. Sin su amor nada de esto importaría y sin su amor nada de esto sería posible.

A mis padres por estar siempre presentes para mí creyendo en mí y respaldando todas mis decisiones que me han hecho llegar hasta aquí.

A mi asesor y amigo, el Dr. Sergio Mejía por guiarme, corregirme, apurarme, darme espacio y sobre todo por ser un ejemplo para mí, tanto profesional como personalmente.

A los sinodales Dr. Diana Hernández, Dr. Edgar Martínez, Dr. Jorge Aldaco y Dr. Miguel Gracia, por sus consejos, correcciones detalladas y cuidado minucioso que pusieron en la revisión de esta tesis, que me ayudo a hacerla más clara y de mejor calidad. A mis compañeros de universidad por escucharme y aconsejarme en todos los distintos menesteres que involucraron el hacer esta tesis, sobre todo al Dr. Carlos Javier Fernández. A el Dr. Ciobanu y al Dr. Gilmmer por una estancia muy aleccionadora en Golden, Colorado . A tantos amigos y familiares que supieron perdonar ausencias y despistes por estar yo pensando en índices de Miller o energías de superficie.

A la Universidad Autónoma de Nuevo Leon por generar los espacios adecuados para que mis maestros, compañeros y yo mismo podamos desarrollar nuestro potencial. A la Universidad de Minas de Colorado, por recibirme durante nueve meses para comenzar el trayecto que aquí termina. Al Tecnológico de Monterrey y al Tec Milenio, por darme el espacio para continuar con este proyecto mientras colaboraba con ellos. A CONACYT por la beca y por ser el principal motor al que uno puede recurrir para hacer ciencia en México.

Índice general

Prefacio	v
Agradecimientos	vii
1. Introducción	1
1.1. Objetivo e hipótesis	2
1.2. Definición de conceptos	3
1.3. Elección de paquete computacional	3
1.3.1. LAMMPS	3
1.3.2. OVITO	4
1.3.3. MATLAB	5
2. Contexto físico del problema	6
2.1. Métodos de síntesis con coalescencia	7
2.1.1. Mecanosíntesis	7
2.1.2. Evaporación térmica	7
2.1.3. Espreado atomizado	8
2.1.4. Métodos de abrasión	8
2.1.5. Condensación en gas inerte	9
2.2. Coalescencia en sustrato	9
2.3. Coalescencia en gas inerte	10
3. Principios de dinámica molecular	11
3.1. Método Verlet	11
3.1.1. Errores de cálculo	13
3.1.2. Ensamble microcanónico	14
3.2. Condiciones de frontera	14
3.2.1. Muro de potencial	14
3.2.2. Fronteras periódicas	15

3.3.	Termostato Nose-Hover	16
3.4.	Dinámica molecular en LAMMPS	17
3.4.1.	Generalidades	17
3.4.2.	Régimen NVE	18
3.4.3.	Régimen NVT	18
4.	Potencial interatómico	21
4.1.	Potencial Lennard Jones	21
4.2.	Potencial Finnis-Sinclair	22
4.3.	Método del átomo embebido (EAM)	23
4.4.	Método del átomo embebido modificado (MEAM)	23
4.5.	Cálculo de fuerzas	24
5.	Métodos de análisis de nanopartículas	26
5.1.	Índices de Miller	26
5.2.	Empaquetamiento atómico	29
5.3.	Análisis del los vecinos comunes	38
5.4.	Análisis Ackland	40
5.5.	Visualización y análisis en el programa OVITO	42
6.	Propiedades físicas de la plata	46
6.1.	Propiedades de la plata en bulto	46
6.1.1.	Propiedades mecánicas	47
6.1.2.	Propiedades termodinámicas	47
6.1.3.	Propiedades electro-ópticas	47
6.2.	Propiedades de la plata en nanopartículas	48
6.2.1.	Propiedades mecánicas	48
6.2.2.	Propiedades electro-ópticas	49
6.2.3.	Propiedades termodinámicas	49
6.2.4.	Propiedades en organismos biológicos	50
6.3.	Estructura de una nanopartícula de plata	50
7.	Termalización y alineación	54
7.1.	Metodología de la termalización	54
7.2.	Metodología para la orientación y alineación	56
7.3.	Modificación de velocidades	59

8. Metodología	61
8.1. Orientaciones y velocidades propuestas	61
8.2. Generación de las nanopartículas	63
8.3. Protocolo de corridas	64
8.4. Protocolo de corridas a baja velocidad	66
8.5. Protocolo de análisis	66
9. Resultados	68
9.1. Coalescencia a velocidades entre $0(m/s)$ y $300(m/s)$	68
9.1.1. Análisis cualitativo	68
9.1.2. Análisis cuantitativo	82
9.2. Coalescencia a velocidad $500m/s$	90
9.2.1. Análisis cualitativo	90
9.2.2. Análisis cuantitativo	101
10. Conclusiones	111
10.1. Colisiones a $0(m/s)$ y a $100(m/s)$	111
10.2. Colisiones a $300(m/s)$	112
10.3. Colisiones a $500(m/s)$	114
10.4. Planos gemelos	116
A. Códigos LAMMPS	120
A.1. Termalización	120
A.2. Corrida arista arista $10(ns)$	121
A.3. Corrida arista arista $0.1(ns)$	122
Bibliografía	123

Índice de cuadros

5.1. Valores de χ en base al valor de $\cos(\theta)$ 41

Índice de figuras

3.1. Caja periódica bidimensional	15
3.2. Evolución de la temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura variable de 300(K) a 500(K)	19
3.3. Evolución de la energía total de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura variable de 300(K) a 500(K)	19
3.4. Evolución de la temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura constante de 500(K)	20
3.5. Evolución de la energía total de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura constante de 500(K)	20
5.1. Celda unitaria cúbica	27
5.2. Plano que corta el eje de las x en $1/2$, el eje de las y en $2/5$ y el eje de las z en 1 . . .	28
5.3. Planos $(1\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 0)$ los cuales coinciden con las caras de la celda unitaria cúbica	28
5.4. Plano diagonal $(1\ 1\ 0)$ que corta los planos x y y en sus extremos	28
5.5. Plano diagonal $(1\ 0\ 1)$ que corta los planos x y z en sus extremos	28
5.6. Plano diagonal $(1\ 1\ 1)$ que corta en sus extremos los ejes x , y y z	29
5.7. Celda unitaria hexagonal con las dimensiones indicadas	29
5.8. Plano en la tapa superior de una celda unitaria hexagonal	30
5.9. Planos en las caras rectangulares de una celda unitaria hexagonal	30
5.10. Celda unitaria de FCC	31
5.11. Plano (001) del empaquetamiento FCC	31
5.12. Plano (010) del empaquetamiento FCC	31
5.13. Plano (011) del empaquetamiento FCC	32
5.14. Plano (111) del empaquetamiento FCC	32
5.15. Celda unitaria de HCP	33
5.16. Plano $[0001]$ del empaquetamiento HCP	33
5.17. Plano (0002) del empaquetamiento HCP	33

5.18. Plano (111) del empaquetamiento HCP aislado	34
5.19. Plano (0001) del empaquetamiento HCP aislado	34
5.20. Plano (111) del empaquetamiento FCC y [0001] del empaquetamiento HCP	34
5.21. Plano (111) del empaquetamiento FCC y [0001] del empaquetamiento HCP con los espacios para el segundo plano marcados.	35
5.22. Dos planos (111) del empaquetamiento FCC, un planos (0001) y un plano (0002) del empaquetamiento HCP.	35
5.23. Tres planos del empaquetamiento HCP.	36
5.24. Tres planos del empaquetamiento FCC.	36
5.25. Celda unitaria de BCC	37
5.26. Celda unitaria de ICO	37
5.27. Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fino en la simulación	42
5.28. Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fijo en la simulación con los átomos de distinto color	43
5.29. Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fino en la simulación con los átomos de distinto color con un corte vertical	44
5.30. Corte transversal de una nanopartícula coloreada según su empaquetamiento calcu- lado con CNA. Los átomos verdes son FCC, los átomos rojos son HCP, los átomos morados son BCC, los átomos celestes son ICO y los átomos blancos no tienen una empaquetamiento asignado	44
5.31. Corte transversal de una nanopartícula coloreada según su empaquetamiento calcu- lado con el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los átomos rojos son HCP, los átomos morados son BCC, los átomos celestes son ICO y los átomos blancos no tienen una empaquetamiento asignado	45
6.1. Porcentaje de reflexión de la plata vs. energía del haz de luz, comparado contra el oro y el aluminio. Imagen tomada de <i>Handbook of Optics vol. 2</i> ¹	48
6.2. Localización de los átomos FCC en una nanopartícula de 2057 átomos.	51
6.3. Localización de los átomos HCP en una nanopartícula de 2057 átomos. Estas estruc- turas son conocidas como planos gemelos.	52
6.4. Localización de los átomos FCC y HCP en una nanopartícula de 2057 átomos.	53
7.1. Temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos en el régimen NVT de 0(K) a 300(K)	55
7.2. Temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos en el régimen NVE después de termalizada	56
7.3. Nanopartícula de 2057 átomos con la orientación original	57
7.4. Nanopartícula de 2057 átomos con la cara hacia el impacto	57

7.5. Nanopartícula de 2057 átomos con la arista hacia el impacto	58
7.6. Nanopartícula de 2057 átomos con el vértice hacia el impacto	58
9.1. Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$	70
9.2. Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$, con corte transversal y coloreado según el análisis Ackland. Los átomos blancos no tienen empaquetamiento definido, los átomos verdes tienen empaquetamiento FCC, los átomos rojos tienen empaquetamiento HCP y los átomos azules tienen empaquetamiento BCC	73
9.3. Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$, con corte transversal y coloreado según las capas de cada nanopartícula. .	75
9.4. Evolución temporal de 5 orientaciones de dos nanopartículas a $300(m/s)$. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto renglón muestra el choque de cara contra cara.	76
9.5. Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $300(m/s)$. El primer renglón es una colisión de cara contra vértice y el segundo el de cara contra la orientación aleatoria. El tercero renglón es una colisión de vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y finalmente el quinto renglón muestra una orientación aleatoria contra la misma orientación aleatoria.	77
9.6. Evolución temporal de las 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $500(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según el empaquetamiento detectado por el análisis Ackland. Los átomos blancos no tiene empaquetamiento definido, los verdes son FCC, los rojos son HCP, los azules son BCC y los amarillos tiene un empaquetamiento icosaedral. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.	78
9.7. Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $500(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según el empaquetamiento detectado por el análisis Ackland. Los átomos blancos no tiene empaquetamiento definido, los verdes son FCC, los rojos son HCP, los azules son BCC y los amarillos tiene un empaquetamiento icosaedral. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.	79

9.8.	Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $300(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según las capas de cada una de las nanopartículas. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara.	81
9.9.	Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $300(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según las capas de cada una de las nanopartículas. El primer renglón es de la orientación de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.	82
9.10.	En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, de un choque con orientación arista contra arista a tres velocidades distintas. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. El primer renglón es a velocidad de $0(m/s)$, el segundo a $100(m/s)$ y el tercero a $300(m/s)$. Puede notarse como entre mayor sea la velocidad, son mayores las perturbaciones en cada una de las gráficas.	85
9.11.	En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para 5 orientaciones distintas. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.	88
9.12.	En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones más. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.	89
9.13.	Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según la nanopartícula primitiva a la que pertenecía. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.	92
9.14.	Evolución de las nanopartículas en 5 configuraciones distintas durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según la nanopartícula primitiva a la que pertenecía. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.	93

- 9.15. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según el desplazamiento que tiene con respecto a su posición final después de $10(ns)$. Entre más rojo sea el átomo significa que tiene un mayor desplazamiento y entre más azul sea significa que se encuentra en su posición final. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice. 95
- 9.16. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según el desplazamiento que tiene con respecto a su posición final después de $10(ns)$. Entre más rojo sea el átomo significa que tiene un mayor desplazamiento y entre más azul sea significa que se encuentra en su posición final. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria. 96
- 9.17. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según el tipo de empaquetamiento detectado por el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los rojos son HCP, es decir, son los planos gemelos, los azules son BCC, los celestes son icosaedrales y los blancos son átomos sin empaquetamiento. Los átomos BCC y sin empaquetamiento pueden ser considerados átomos desordenados. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice. 97
- 9.18. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según el tipo de empaquetamiento detectado por el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los rojos son HCP, es decir, son los planos gemelos, los azules son BCC, los celestes son icosaedrales y los blancos son átomos sin empaquetamiento. Los átomos BCC y sin empaquetamiento pueden ser considerados átomos desordenados. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria. . . . 98
- 9.19. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según la capa a la que pertenecen en su nanopartícula primitiva. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice. 99
- 9.20. Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según la capa a la que pertenecen en su nanopartícula primitiva. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria. 100

9.21. En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones a $500(m/s)$. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.	104
9.22. En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones más a $500(m/s)$. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.	107
10.1. En las figuras (10.1.1) y (10.1.2) se ve como hay un espacio sin planos gemelos en la parte inferior del centro de la nanopartícula. Nunca se forma un plano gemelo en esta zona dado que los planos gemelos existentes no están alineados en ningún sentido. En la figura 10.1.3 se ve como hay una zona en el centro de la nanopartícula en donde no hay planos gemelos, pero los planos contrarios existentes, están alineados. En la figura 10.1.4 se observa como ya se creo un plano gemelo en donde antes no había. .	113
10.2. En esta figura se ve como evolucionan los planos después del choque en dos orientaciones distintas. En la figura 10.2.1 se ven los planos de las nanopartículas primitivas con orientación arista contra arista. En la figura 10.2.2 se ve como después del choque, los planos tienen un centro común, aunque no convergen totalmente. En la figura 10.2.3 se puede ver que los planos se desplazaron y reconstruyeron para formar un nuevo centro. En la figura 10.2.4 se ven los planos de las nanopartículas primitivas con orientación cara contra vértice. En la figura 10.2.5 se ve que los planos quedan desalineados e incompletos después del choque. Finalmente en la figura 10.2.6 se ve como los planos se desplazaron para intentar tener el mismo centro, pero sin conseguirlo.	115
10.3. En esta figura se muestran dos momentos distintos del choque entre una nanopartícula con orientación de cara y otra con una orientación aleatoria. Puede verse que en el segundo nanosegundo (10.3.1) hay un plano gemelo faltante para hacer coincidir 2 triángulos exteriores. El espacio en donde debería estar este plano gemelo está indicado con una línea blanca. En el quinto nanosegundo (10.3.2) se ve como se formó dicho plano, ahora indicado con una línea negra, completando dos triángulos externos.	116
10.4. En esta figura se muestran dos momentos distintos del choque de nanopartículas con orientación aleatoria contra orientación aleatoria. Puede verse que en el primer nanosegundo (??) hace falta un plano gemelo en el centro, para completar un triángulo externo. Este plano faltante esta indicado con una línea blanca en donde debería estar. En el segundo nanosegundo puede verse (??) que este plano gemelo se ha formado, indicado con una línea negra, y que ya se tiene un triángulo exterior completo.	117

10.5. Evolución de los planos gemelos en un choque de dos nanopartículas con orientación arista contra arista. Los planos gemelos de las nanopartículas primitivas coinciden por lo que la nueva nanopartícula posee los mismos planos.	118
10.6. Evolución de los planos gemelos en un choque de dos nanopartículas con orientación cara contra una orientación al azar. Los planos gemelos de las nanopartículas primitivas no coinciden por lo que la nueva nanopartícula no logra tener planos gemelos bien definidos.	118

Capítulo 1

Introducción

Esta tesis se presenta para acceder al grado de doctor en ingeniería física industrial por la Universidad Autónoma de Nuevo León. La tesis versa sobre las características de la dinámica molecular de la coalescencia de nanopartículas de plata a distintas velocidades y en distintas posiciones. Esta tesis se realizó bajo la supervisión del Dr. Sergio Mejía Rosales de la Facultad de Ciencias Físico Matemáticas.

La nanotecnología es uno de los campos más nuevos y más fascinantes de la física actual. Al manipular partículas a niveles atómicos podemos generar nuevas propiedades de elementos bien conocidos^{2,3}, así como generar materiales nuevos⁴ e incluso interactuar con organismos vivos a nivel celular⁵⁻⁸.

Una de las características principales de los nanomateriales a diferencia de la simple creación de materiales, es que la forma geométrica de las nanopartículas juegan un papel determinante en sus propiedades físicoquímicas. Eso hace que una molécula de cierta cantidad de átomos tenga propiedades distintas en caso de que estos átomos se acomoden de manera distinta, incluso si todos los átomos son de un mismo elemento.

Debido a su abundancia y a sus características físicas, la plata ha sido uno de los elementos de más amplio estudio en el campo de la nanotecnología. Las nanopartículas de plata han probado tener características ópticas^{2,9} y magnéticas^{10,11} que las hace muy fáciles de estudiar y de localizar. También han probado tener una gran aplicación en las interacciones con entes biológicos, ya sea como bactericida^{7,8} o inhibidor de virus^{5,6}. Las propiedades de las nanopartículas de plata cambian mucho en función de su tamaño y de su forma^{3,12}, teniendo gran importancia el acomodo que se tiene en los átomos de superficie de dichas nanopartículas.

Es importante conocer los procesos físicos por los cuales se forman las nanopartículas de plata a fin de poder controlarlos y generar el tipo de partículas con las propiedades deseadas. Para esto hay que hacer pruebas a distintas condiciones y ver los pasos intermedios de la generación de las nanopartículas finales. Por las complicaciones mismas de manipular la materia a nivel atómico, así como

por las dificultades de ver que sucede durante un proceso a nivel atómico, la simulación computacional se convierte en una herramienta fundamental para poder entender^{13–15} y predecir^{16–18} comportamiento de los fenómenos a esas escalas.

La herramienta por excelencia, dentro de física computacional, para estudiar la nanotecnología de forma teórica es la dinámica molecular, que consiste en resolver las ecuaciones de Newton de forma dinámica para mostrar movimientos, velocidades, fuerzas y posiciones de átomos dentro de un sistema dado. Para lograr esto es fundamental tener un modelo que describa las interacciones entre los átomos de una forma confiable y eficiente, así como salvar una serie de detalles técnicos propios de los métodos numéricos.

Para esta tesis se estudiaron los modos en que coalescen las nanopartículas de plata de forma icosaédrica de 2057 átomos, a fin de comprender de mejor manera como este proceso toma lugar, así como para hacer predicciones sobre los resultados a obtener bajo circunstancias específicas. Para esto se utilizó el paquete computacional LAMMPS con el potencial de átomo embebido modificado. Las visualizaciones se realizaron en OVITO y la generación de archivos iniciales así como algunos cálculos, se hicieron en MATLAB.

1.1. Objetivo e hipótesis

El objetivo principal de esta tesis es la de encontrar patrones claros, de forma cualitativa y de forma cuantitativa, en la dinámica que se da cuando coalescen nanopartículas metálicas, específicamente nanopartículas de plata icosaédricas de 5(nm). Estos patrones que se buscan deben dar una idea de cuales son las condiciones ideales que se tienen que dar a fin de tener un resultado deseado en los procesos de coalescencia. Esto también permitirá comparar los resultados obtenidos experimentalmente y a partir de estos saber cuales fueron las condiciones que existieron durante el proceso de coalescencia. La importancia de esto se menciona en el capítulo (2), en donde se explica cual es la conexión entre las simulaciones hechas en la tesis y los experimentos físicos.

La hipótesis central de la tesis es que la orientación de las partículas y el área de contacto inicial entre ellas será un factor determinante en la dinámica que se da en la coalescencia. Es por esto que las simulaciones computacionales se realizaron con distintas orientaciones relativas entre cada una de las nanopartículas. A fin de buscar dichos patrones de forma más efectiva se hicieron varias suposiciones con respecto a las propiedades de la dinámica de coalescencia. Se supuso que todos los choques pueden ser modelados como choques a distintas velocidades con los centros de masa alineados. Esto quiere decir que se desprecian los efectos por rotación que pueda tener algún choque entre estas nanopartículas. Se supuso, también, que la disipación de energía durante el tiempo que se modela, es tan baja que el sistema se puede modelar como NVE, es decir, que no hay nada de disipación de energía.

1.2. Definición de conceptos

Dentro del texto de la tesis se utilizarán varios conceptos que pueden ser confusos o que pueden tener distintos significado en diferentes contextos. A fin de hacer el texto lo más claro posible, en esta sección se hará una definición de los conceptos más utilizados así como de aquellos términos que puedan presentar confusión.

Durante el texto se le llamará partículas o nanopartículas al un cúmulo de más de tres átomos tal que las uniones entre ellos requirieran de una fuerza externa del orden de electronvolts, o mayor, para separarlos unos de otros. Cuando se haga mención a partículas primitivas o nanopartículas primitivas se estará haciendo referencia al cúmulo de átomos que formaba una partícula al inicio de la simulación. De esta forma cuando dos nanopartículas chocan se puede decir que se mantiene las nanopartículas primitivas en caso de que las posiciones relativas de los átomos a los centros de gravedad de las nanopartículas en el principio de la simulación se mantengan iguales. Dicho esto de otra manera, se dirá que hay dos nanopartículas unidas, cuando la estructura original de cada una de dichas nanopartículas primitivas se mantenga casi intacta y tengan una región pequeña de unión.

De la misma forma se dirá que se formó una nanopartícula nueva cuando la estructura de las nanopartículas primitivas sea modificada en su mayoría y se genere una nueva estructura a partir del nuevo cúmulo de átomos.

Para esta tesis se definirán los átomos de superficie como aquellos que no tengan una estructura asignada por el método Ackland (ver 5.4) y que tengan un ángulo sólido mayor a 120° sin ningún vecino cercano. De la misma manera se define como una región caótica aquella en donde la mayoría de los átomos no tengan una estructura asignada por el método Ackland o bien no haya un tipo de estructura dominante en la región de forma que todos los vecinos de un átomo dado tengan el mismo tipo de empaquetamiento.

Las definiciones de empaquetamiento, estructura atómica, así como las de las propiedades físicas observable tales como velocidad, temperatura, energía potencial, fuerza, etc. serán mencionadas en cada una de las secciones correspondientes a cada una de estos temas.

1.3. Elección de paquete computacional

Los paquetes computacionales utilizados para la obtención de datos para esta tesis fueron seleccionados en base a la conveniencia de la clase de datos arrojados, así como a los tiempos típicos de uso y a la facilidad que se tiene en su uso libre.

1.3.1. LAMMPS

Como se menciona anteriormente el paquete computacional que se utilizó para realizar las simulaciones de dinámica molecular es LAMMPS (Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel

Simulation)¹⁹. Este paquete es de código libre y está desarrollado por los laboratorios SANDIA del departamento de energía de los Estados Unidos de Norteamericana.

Se eligió utilizar LAMMPS como el paquete que corriera las simulaciones por varias razones. La primera de ellas y la principal, es por su rapidez para correr simulaciones con gran número de átomos de forma eficiente. Esto lo logra debido al algoritmo que maneja LAMMPS internamente para realizar los procesos en paralelo. Gracias a esta característica se pudo hacer varias simulaciones al mismo tiempo en distintos núcleos de la computadora y se redujo el tiempo de espera para obtener los resultados.

Otra característica deseable de LAMMPS es que puede leer la información de la posición y velocidad de los átomos en formatos de texto muy sencillos. De la misma forma puede escribir la información de la corrida en archivos que pueden ser fácilmente legibles por las personas, así como por los principales visualizador.

LAMMPS realizó los cálculos propios de una simulación de dinámica molecular (posición, velocidad y fuerza), para cada uno de los átomos. También realizó los cálculos para definir el tipo de empaquetamiento de cada átomo (ver capítulo 9), aunque después se realizó el mismo cálculo con OVITO.

LAMMPS fue instalado en un ambiente Linux en un cluster de computadoras con 64 núcleos y las corridas y transferencias de datos se realizaron de forma remota.

1.3.2. OVITO

Algunas de las propiedades que LAMMPS no posee y que fueron requeridas para esta tesis, son la visualización de los átomos en cualquier punto de la simulación, por lo que se tuvo que recurrir a OVITO²⁰ como visualizador, además de utilizarlo para verificar algunos cálculos.

OVITO (The Open Visualization Tool Scientific) es un visualizador de estructuras atómicas virtuales. Este visualizador tiene varias ventajas sobre otros visualizadores. La principal característica es que está pensado para visualizar, principalmente archivos de salida de LAMMPS, por lo que puede leer cualquier formato que se le desee dar a dichos archivos.

Otra ventaja muy grande de OVITO es que permite hacer cálculos sobre los archivos de simulaciones. De esta forma se puede obtener el tipo de empaquetamiento de los átomos por el método Ackland y de primeros vecinos. También se puede obtener vectores de desplazamiento, tensiones y fuerzas promedio, por regiones. Esto permite hacer un análisis a posteriori de la simulación mucho más completo.

Con respecto a la visualización, En OVITO se pueden asignar distintos colores a diferentes propiedades de cada uno de los átomos, así como hacer cortes transversales de las partículas con la finalidad de observar el comportamiento de los átomos en el interior de las mismas. También se pueden hacer invisibles los átomos con ciertas características específicas.

Una característica muy útil es que OVITO genera archivos de salida compatibles con POV-RAY²¹ lo que permite generar imágenes de muy alta calidad e incluso animaciones, aunque para estas ultimas se prefirió utilizar un paquete de captura de pantalla debido a su simplicidad de uso.

1.3.3. MATLAB

Para hacer modificaciones en bloque a los archivos de entrada y a los archivos de salida, tales como cambiar la velocidad o posición de un grupo de átomos, el asignar un número de capa o hacer el seguimiento de algún átomo en específico se utilizó MATLAB.

También para generar las gráficas de temperatura contra tiempo, tipo de empaquetamiento contra tiempo, etc. se utilizaron las herramientas de MATLAB.

MATLAB es un software comercial que permite hacer operaciones numéricas con gran facilidad, así como visualizar datos de muy distintas formas. La razón por la que se escogió MATLAB fue por su flexibilidad para poder trabajar con cualquier formato de archivo y su ya mencionada capacidad para hacer operaciones numéricas en bloque.

Capítulo 2

Contexto físico del problema

La síntesis de nanopartículas es una de las áreas de mayor interés en el desarrollo de la nanotecnología y uno de los principales aspectos de dicha síntesis es el control que se tenga en el tamaño, masa y forma de la nanopartícula creada. Esto es debido a que estas tres características determinan las propiedades físicas de la nanopartícula.

Existen básicamente dos metodologías generales para sintetizar nanopartículas²²: métodos húmedos y métodos secos. Los métodos húmedos se basan en síntesis química, por lo que también se les conoce como métodos químicos. Esta metodología consiste en mezclar distintas sustancias en condiciones tales que se formen las nanopartículas de un elemento o sustancia por procesos químicos. Casi siempre, con estos métodos las nanopartículas se forman en un medio líquido y luego se genera un proceso que separa las nanopartículas ya formadas del resto de las sustancias.

Los métodos húmedos son por lo regular más económicos y fáciles de implementar, pero tienen menos control sobre el tamaño y la estructura de las nanopartículas que se forman. Otro aspecto a considerar es que los tiempos de síntesis son más largos. Los fenómenos físicos que se producen en estos métodos son, por lo regular, difíciles de simular computacionalmente pues involucran complejas reacciones a nivel electrónico entre varios elementos. Entre estos métodos se puede mencionar el coloidal que consiste en disolver alguna sal que contenga el elemento del que se quieren obtener las nanopartículas y un reductor disueltos en alguna sustancia líquida. Las moléculas de la sal se irán uniendo, hasta formar coloides que al llegar a cierto tamaño se sedimentarán por la fuerza gravitatoria y dicho sedimento serán las nanopartículas creadas. El método de reducción fotoquímica funciona bajo el mismo principio, solo que en lugar de utilizar un reductor químico, utiliza algún tipo de radiación electromagnética como reductor.

Las síntesis físicas, también conocidas como métodos secos, consisten en pulverizar uno o varios blancos de elementos específicos a base de someterlos a grandes cantidades de energía de forma violenta de manera que el polvo que se produzca sea del orden de nanómetros. Entre estos métodos existen la mecanosíntesis, la evaporación térmica, el espolvoreado atomizado, la abrasión láser y la

abrasión iónica. En todos estos casos ocurre la coalescencia de nanopartículas de la forma en que se estudia en esta tesis. En la sección siguiente se explicará a detalle como funcionan cada uno de estos métodos.

2.1. Métodos de síntesis con coalescencia

Los métodos presentados en esta sección involucran coalescencia de nanopartícula en alguna etapa del proceso. La finalidad de presentar estos casos es entender bajo que circunstancias ocurre la coalescencia en la generación de nanopartículas, para ajustar mejor los parámetros de la simulación e interpretar los resultados de mejor manera.

2.1.1. Mecanosíntesis

La mecano-síntesis²³ se define como cualquier método en el que se coloquen o se remuevan, con control de la posición y alineamiento, átomos o moléculas en una nanopartícula. Esto se logra, por ejemplo, con una punta de microscopio de barrido por tunelamiento (STM)²⁴. Esta punta puede recoger átomos o moléculas pequeñas y colocarlas en un sustrato o en alguna nanopartícula con precisión atómica. Obviamente esta técnica da un gran control sobre las características de la nueva nanopartícula a formar, pero es muy lento y costoso.

En este método la coalescencia se da en el momento en que se deposita el átomo o molécula en su destino final, sin embargo no existe reportado que este método haya sido utilizado para la síntesis de nanopartículas de plata.

2.1.2. Evaporación térmica

La técnica de evaporación térmica²⁵ consiste en calentar el elemento del cual se obtendrán las nanopartículas, hasta que este comience a entrar en fase gaseosa para después condensar el vapor producido en alguna sustrato neutro. El proceso se lleva a cabo, por lo regular, a baja presión, para evitar que el vapor del elemento con el que se este trabajando haga reacción con los elementos del aire.

En algunos casos, se trabaja con sustratos cargados eléctricamente para que guíen de mejor manera el vapor hacia ellos. Obviamente esto se utiliza cuando se trabaja con elementos metálicos o elementos que formen iones al momento de evaporarse.

Al utilizar este método de síntesis, la coalescencia se puede dar en el trayecto del vapor que va del sitio donde se produjo a donde se condensa. Cuando esto sucede cada una de las nanopartículas son gotas de vapor que tiene una energía muy alta y poseen un comportamiento líquido, por lo que factores como su orientación o velocidad de choque, se vuelven irrelevantes. La coalescencia en este método también se puede dar en el sustrato lo cual será explicado a detalle en la sección (2.2).

Este método es muy utilizado para sintetizar nanopartículas de plata de entre 5 y 500 (nm)²⁶, así como para generar estructuras de crecimiento regulado como nanoalambres²⁷ o recubrimientos²⁸.

2.1.3. Espreado atomizado

El método de espreado atomizado²⁹, también conocido como pulverización catódica o por el término en inglés *sputtering*, consiste en golpear un blanco del elemento que formará las nanopartículas, con átomos a altas energías (entre 10(eV) y 100(eV)) así los átomos del blanco se desprenden de forma individual y sean depositados en otra parte. La forma en que los átomos que funcionan como proyectiles adquieren la energía para desprender a los átomos del blanco, es diversa y varía dependiendo de los elementos a trabajar. Una manera de conseguir esas energías es a través de campos electromagnéticos que aceleren los átomos en cuestión. Otra manera es produciendo un plasma y dejando escapar átomos de forma ordenada y en una dirección fija. Incluso un microscopio de transmisión de electrones (TEM), puede ser utilizado para generar los proyectiles, al acelerar los electrones a las energías deseadas y dirigirlos a un blanco grueso que absorba toda la energía.

Los átomos que se desprenden del blanco se depositan en un sustrato y ahí se van formando las nanoestructuras deseadas. Este método es muy utilizado para recubrir superficies con películas de pocos átomos³⁰ de grosor. Pero también es usado para formar nanopartículas³¹, sustituyendo el sustrato sólido por un medio líquido en el cual se agrupan los átomos.

Durante el proceso pueden ocurrir fenómenos de coalescencia en el sustrato, éstas se explicará a detalle en la sección (2.2). El espreado atomizado es empleado para formar nanoestructuras de plata y de metales nobles en general.

2.1.4. Métodos de abrasión

Los métodos de abrasión se pueden clasificar en dos grupos; la abrasión laser^{32,33} y la abrasión iónica³⁴. Ambos tipos de abrasión funcionan bajo el mismo principio físico en el que una fuente de energía concentrada, que puede ser un laser o un haz de iones, se dirige directamente hacia el blanco del elemento que formará las nanopartículas. Este proceso hará que el blanco se comience a pulverizar formando un gas de nanopartículas que pueden ser depositadas en un sustrato, o bien, si el blanco está en algún medio líquido, agruparse en este medio.

La diferencia entre los métodos de abrasión y el espreado atomizado, es que en los métodos de abrasión no se generan átomos sueltos, sino que el blanco se llega a pulverizar en conjuntos atómicos de ciertos tamaños definidos. Estos métodos son muy empleados para metales nobles como la plata^{35,36}.

La coalescencia de nanopartículas se da en esta técnica en el gas que se forma al inicio, lo cual será explicado en la sección (2.3) y en el sustrato, que como se ha mencionado antes, será explicado en la sección (2.2).

2.1.5. Condensación en gas inerte

La condensación en gas inerte^{26,37} es un método de síntesis de nanopartículas que utiliza técnicas de otros métodos para generar un gas de nanopartículas frías y separarlas por masas para depositarlas en un sustrato. El primer paso de este método es generar un gas del elemento que formará las nanopartículas. Este gas puede ser producido mediante de vaporización, pulverización iónica o por métodos de abrasión. Luego el gas del elemento en cuestión, debe ser enfriado rápidamente por un gas neutro, provocando que se condense en nanopartículas. Éstas serán entonces filtradas según su masa por medios físicos. Una vez pasando dicho filtro las nanopartículas tendrán altas velocidades de entre $100(m/s)$ y $500(m/s)$ ^{26,38} y se irán depositando en un sustrato.

En este método es muy utilizado para la plata y otros metales nobles en general. Aquí la coalescencia puede ocurrir una vez que las nanopartículas estén en el sustrato, pero ocurre, sobre todo, después que las nanopartículas pasan el filtro de masas, formando una especie de "gas de nanopartículas". Este caso será descrito a detalle en la sección (2.3). La tesis presente está inspirada justamente en esta parte del proceso y busca simular lo que sucede en estas condiciones específicas. Sin embargo los resultados pueden ser utilizados para analizar algún otro de los métodos descritos.

2.2. Coalescencia en sustrato

Cuando hay coalescencia en un sustrato, la interacción entre el sustrato y las nanopartículas juega un papel importante en el proceso. Ciertos tipos de sustratos pueden acelerar el proceso³⁹ de coalescencia mientras que otros pueden alentarlos⁴⁰ o inhibirlo completamente⁴¹.

En general, cuando una nanopartícula se encuentra sobre un sustrato, esta está a temperatura ambiente o a una temperatura significativamente menor que su temperatura de fusión. Además, las nanopartículas que están sobre el sustrato tienen muy poca o nula difusión por lo que solo pueden entrar en contacto con otras nanopartículas que se encuentren a cercanías. Estas dos características tienen como consecuencia que en los procesos de coalescencia las nanopartículas en sustrato no se fusionen completamente unas con otras, sino que formen conglomerados, en donde las partículas primitivas comparten unas pocas capas de átomos con sus vecinas.

Los procesos de coalescencia en sustrato pueden ser acelerados al dar a las nanopartículas energía por medio de calor, ondas electromagnéticas y/o haces de electrones⁴². Todos estos fenómenos de coalescencia se ven afectados por la densidad de nanopartículas en el sustrato, los elementos que forman la nanopartícula y el tipo de sustrato. En esta tesis no se busca encontrar similitudes entre la coalescencia en gas inerte y la coalescencia en sustrato, aunque los resultados que se encuentren pueden ser utilizados en un contexto más amplio de coalescencia en general.

2.3. Coalescencia en gas inerte

La coalescencia en gas inerte se da cuando hay nanopartículas de tamaño y estructura bien definidas, por lo regular a temperatura ambiente⁴³ moviéndose a velocidades típicas de $500(m/s)$ en una cámara formado un gas de nanopartículas y por los procesos naturales de dinámica, dichas nanopartículas chocan entre sí formando una nueva estructura.

La suposición de la que se parte en la tesis presente es que las nanopartículas se comportarán como esferas solidas y que serán deformadas o modificadas únicamente por el choque con otra nanopartícula. Esta primera suposición no es necesariamente cierta, dado que las nanopartículas tienen formas de icosaedros lo cual hace que sus momentos de inercia rotacional no sean simétricos y que puedan poseer alguna orientación preferencial. El proceso exacto por el cual las nanopartículas chocan y se combinan es desconocido y la única forma en que se ha podido estudiar experimentalmente es por medio de las nanopartículas que quedan depositadas en el sustrato. La variedad en tamaños y estructuras de las nanopartículas resultantes hacen pensar que la coalescencia en el gas inerte es el principal proceso por el cual las nuevas nanopartículas se forman.

Este fenómeno se ha estudiado por medio de simulaciones computacionales¹⁴, principalmente para nanopartículas de dos distintos elementos. En está tesis se estudiaron los choques en las orientaciones con mayor diferencia en una nanopartícula icosaedral a fin de poder tener una serie de resultados que se puedan comparar con los resultados experimentales y deducir las condiciones a partir las cuales las nanopartículas de mayores tamaños se forman en el gas inerte.

Capítulo 3

Principios de dinámica molecular

En toda simulación numérica, es importante conocer a fondo el método a emplear para obtener los resultados que se buscan. Incluso si el método es parte de un paquete computacional, se debe entender con claridad cuales son los principios físicos en los que está basado el "motor físico" de dicho paquete computacional. Este entendimiento nos dará una base para colocar los parámetros de la simulación de la manera más eficiente y practica, así como ver los alcances del método y poder interpretar los resultados finales de manera correcta.

Para esta tesis se utilizó el método de dinámica molecular como principal herramienta computacional. Este método nos permite simular el comportamiento de las nanopartículas a nivel atómico, en el momento de la coalescencia. El principio básico de la dinámica molecular es el ir resolviendo numéricamente las ecuaciones de Newton de forma numérica dado un sistema de fuerzas interatómicas y ciertas condiciones iniciales. Para lograr esto se integrarán numéricamente la forma diferencial de las ecuaciones diferenciales newtonianas. Esto dará como resultado que se pueda saber la posición, velocidad y aceleración de cada átomo en ciertos tiempos específicos.

En este capitulo se explicara a detalle el funcionamiento matemático de la dinámica molecular, cuales son sus alcances y limitaciones, así como los parámetros de diseño críticos de este método. También se expondrán características específicas de la dinámica molecular dentro del paquete computacional LAMMPS.

3.1. Método Verlet

El algoritmo de dinámica molecular que se utilizó en esta tesis fue el método Verlet⁴⁴. Para entender el funcionamiento de este método hay que comenzar con las leyes de Newton y hacer la construcción matemática a partir de ahí. La segunda ley indica que el vector aceleración es igual al vector de fuerza dividido entre la masa del objeto:

$$\mathbf{a} = \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (3.1)$$

O visto desde el punto de vista diferencial;

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{\mathbf{F}}{m} \quad (3.2)$$

Ahora, sabemos que la forma para calcular la fuerza que sufre un objeto dentro de un potencial dado U es el negativo del gradiente de dicho potencial. Por lo tanto la ecuación se puede escribir como:

$$\ddot{\mathbf{x}} = \frac{-\nabla U}{m} \quad (3.3)$$

Al hacer la primera integración de esta ecuación obtenemos la ecuación de velocidad, representada por la derivada temporal de la posición $\dot{\mathbf{x}}$:

$$\dot{\mathbf{x}} = \frac{-\nabla U}{m}t + \dot{\mathbf{x}}_0 \quad (3.4)$$

Finalmente al hacer la segunda integración tendremos la ecuación que indica la posición del objeto:

$$\mathbf{x} = \frac{-\nabla U}{2m}t^2 + \dot{\mathbf{x}}_0t + \mathbf{x}_0 \quad (3.5)$$

Este conjunto de ecuaciones son suficientes para describir el movimiento de cualquier objeto dentro de un sistema cuyo potencial sea conservativo. Sin embargo para sistemas interatómico el potencial U cambia conforme cambian las posiciones de los átomos, por lo que las ecuaciones no pueden ser resueltas de forma analítica y se tienen que resolver a través de la integración numérica.

La integración numérica consiste en solucionar las ecuaciones newtonianas de movimiento para encontrar la nueva posición y velocidad en un tiempo muy pequeño, suponiendo que el potencial U es constante. Si el tiempo a evaluar es lo suficientemente corto, el error por suponer el potencial U constante, es despreciable. Con la nueva posición y velocidad, se puede obtener un nuevo potencial y de esta forma repetir el proceso las veces que sean necesarias. Esto puede expresarse con la ecuación de posición:

$$\mathbf{x}_{i+1} = \frac{-\nabla U_i}{2m}\Delta t^2 + \dot{\mathbf{x}}_i\Delta t + \mathbf{x}_i \quad (3.6)$$

En donde x_i es la posición actual del átomo ahora, x_{i+1} será la siguiente posición de dicho átomo y Δt es el tiempo entre una posición y otra. En general el subíndice i significa los datos actuales y el subíndice $i+1$ se refiere a los datos de la siguiente posición.

Ahora la ecuación para la velocidad se puede expresar de esta manera

$$\dot{\mathbf{x}}_{i+1} = \frac{-\nabla U_i}{m} \Delta t + \dot{\mathbf{x}}_i \quad (3.7)$$

Donde se conserva la misma notación de los subíndices.

Esta ecuación sin embargo tiene genera un error muy grande, pues la velocidad depende de la trayectoria de la partícula del punto i al punto $i+1$. En el método Verlet se trata de disminuir este error al obtener la velocidad en base a un promedio de la fuerza que produce el potencial en los dos puntos, quedando la ecuación de la siguiente manera:

$$\dot{\mathbf{x}}_{i+1} = \left(\frac{-\nabla U_i - \nabla U_{i+1}}{2m} \right) \Delta t + \dot{\mathbf{x}}_i \quad (3.8)$$

Obviamente la fuerza dada por $-\nabla U_{i+1}$ se tendría que calcular una vez que se haya encontrado \mathbf{x}_{i+1} con la ecuación (3.6). Al correr las ecuaciones (3.6) y (3.8) alternadamente, se puede encontrar las posiciones y velocidades de los átomos a distintos tiempos. Estos datos son conocidos como la trayectoria y son la base de la dinámica molecular.

3.1.1. Errores de cálculo

Si la ecuación de la posición se muestra como una serie de Taylor quedaría de la siguiente manera

$$\mathbf{x}_{i+1} = \mathbf{x}_i + \dot{\mathbf{x}}_i \Delta t + \frac{-\nabla U_i}{2m} \Delta t^2 + O(\Delta t^3) \quad (3.9)$$

Donde $O(\Delta t^3)$ es el termino que muestra el error de cálculo si se toma hasta el tercer termino. Esto quiere decir que el error de cálculo será del orden de Δt^3 , por lo que si Δt es muy grande el error aumenta al cubo.

Si hacemos este mismo análisis con la velocidad se ve que la serie de Taylor correspondiente sería la siguiente:

$$\dot{\mathbf{x}}_{i+1} = \dot{\mathbf{x}}_i + \left(\frac{-\nabla U_i - \nabla U_{i+1}}{2m} \right) \Delta t + O(\Delta t^2) \quad (3.10)$$

En donde se ve que el error de cálculo será del orden de Δt^2 . Dado que Δt será menor que uno, el error en base al cuadrado tendrá más peso que el error en base al cubo de la variable.

Este error se puede disminuir haciendo Δt muy pequeño, pero si se hace extremadamente chico, entonces los tiempos de cálculo serán enormes. Por lo tanto hay que utilizar el Δt más grande posible, para agilizar la simulación, sin que genere errores significativos. Se ha encontrado que el tiempo más grande que puede utilizarse sin causar un error significativo es de $1.5(fs)$ ⁴⁵. Por eso en esta tesis se ha utilizado un tiempo de $1(fs)$ a fin de tener un número cerrado que no genere ningún tipo de errores significativos y sea lo suficientemente grande para tener una simulación ágil.

3.1.2. Ensemble microcanónico

En ensemble microcanónico es una forma de describir, mediante mecánica estadística los sistemas físicos aislados. Estos sistemas tienen tres variables que permanecen constantes; el volumen (V), la cantidad de partículas existentes (N), y la energía total del sistema (E). Es por eso que el sistema recibe también el nombre de NVE.

Si el método Verlet de dinámica molecular está bien implementado y Δt es pequeño, entonces el sistema deberá mantener constante la cantidad de átomos involucrados y la energía total del sistema deberá permanecer constante. En caso de que la energía total del sistema cambien en el tiempo, es un indicio que el método Verlet está mal implementado o bien que el tamaño de paso no es lo suficientemente chico. Esta cuestión es la parte fundamental para que la dinámica molecular se pueda realizar de manera correcta.

Las variables de volumen (V) y de cantidad de partículas (N), se mantienen constantes gracias a las condiciones de frontera que se explicarán más adelante con detalle. En todo caso se debe de tener cuidado, al momento de implementar la dinámica molecular que no desaparezcan o aparezcan partículas por errores de programación, así como que tampoco puedan existir partículas con coordenadas que estén fuera del volumen fijado al inicio de la implementación.

3.2. Condiciones de frontera

Cuando se hablan de condiciones de frontera, dentro de la dinámica molecular, se refiere a los bordes de la caja de simulación. En algunos casos se puede trabajar con cajas abiertas, esto quiere decir que las partículas tienen la libertad de moverse desde ∞ hasta $-\infty$ en todas direcciones. Esto puede representar un problema, pues puede ocasionar errores numéricos, dificultad en paralelizar el proceso y generar datos que sean difíciles de interpretar físicamente.

Para poder mantener a todas las partículas dentro de un volumen fijo y finito, mientras se mantiene una interpretación física útil de lo que sucede en la simulación se pueden seguir, de manera general, dos estrategias distintas: El muro de potencial y las fronteras periódicas.

3.2.1. Muro de potencial

Esta estrategia consiste en generar un potencial artificial en las fronteras de la caja de manera tal que cuando un átomo se acerque a la frontera, el potencial lo repele y cambie su trayectoria hacia adentro de la caja de simulación. Para lograr esto de una forma tal que los resultados tengan una interpretación física útil se debe poner un potencial suave, es decir que tenga primera y segunda derivada en todos sus puntos y la región de influencia de este potencial debe de ser de pocos angstroms de forma que no afecte al desarrollo de la dinámica en la mayor parte de la caja.

Esta estrategia es equivalente al tener una caja con masa infinita y distribuida de forma uniforme

sobre las paredes interiorise. Esto tiene el inconveniente de no conservar el momentum lineal del sistema. Esta inconveniencia se puede salvar en caso de que los choques de partículas en todas las paredes de la caja sean uniformes de manera que el momentum lineal que se pierde sea cercano a cero. Otra forma de resolver la interacción con las fronteras, es hacer que la caja sea lo suficientemente grande para que ninguna partícula interactúe con los muros de potencial.

3.2.2. Fronteras periódicas

La estrategia más utilizada para tener condiciones de frontera que permitan conservar la cantidad de partículas en un volumen fijo son las fronteras periódicas. Esto consiste en replicar la caja de simulación de tal forma que la caja original esté rodeada de cajas con exactamente las mismas condiciones de posiciones relativas y velocidades de todas las partículas. Esto se ilustra en la figura (3.1).

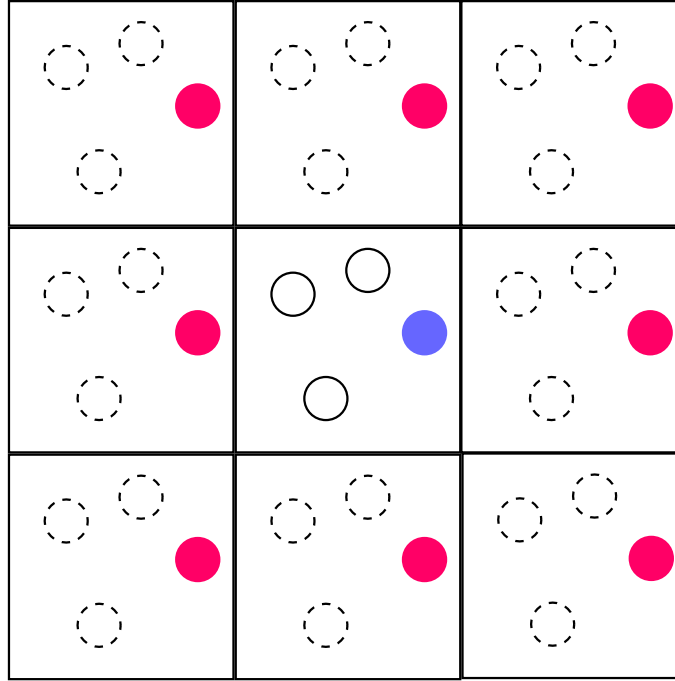


Figura 3.1: Caja periódica bidimensional

En esta figura se puede ver como funcionan las condiciones de frontera periódicas. La caja del centro es la caja real, de la cual se obtendrán todos los datos relevantes. Si la partícula coloreada sale por la derecha, por la izquierda entrará una partícula idéntica, con la misma velocidad. Esto logrará que el momentum lineal se conserve.

Para que esta estrategia pueda funcionar de manera correcta tiene que existir una interacción

entre las partículas que están en las cajas de alrededor y las partículas de la caja del centro. Se puede hacer que solo haya interacción con las partículas que estén cerca de las fronteras, para hacer el código más rápido o con todas las partículas, para obtener resultados más precisos. En cualquiera de estos casos las partículas de las cajas de alrededor serán un espejo de la posición y la velocidad de las partículas en la caja del centro, por lo que no es necesario calcular sus posiciones y velocidades con el método Verlet, sino copiar las velocidades y las posiciones con un factor de desplazamiento de las partículas en la caja del centro.

Cabe aclarar que en todas las corridas que se realizaron, la coalescencia de nanopartículas sucede, durante toda la simulación, alejada de la frontera y que ningún átomo se acerca a ninguna de las fronteras de la caja definida para la simulación. Debido a esto se puede considerar la estrategia para conservar el volumen, como trivial, pues no entra en función en ningún momento.

3.3. Termostato Nose-Hover

Los termostatos dentro de la dinámica molecular, son una herramienta de gran utilidad, para una variedad de aplicaciones. Los usos más frecuentes de los termostato son dos: El primero es mantener la temperatura estable de un cierto sistema, de esta forma la energía total del sistema puede variar pero no la temperatura T . Es por esto que el sistema es conocido como NVT o ensamble canónico. El otro uso de los termostatos es modificar la temperatura de una forma controlada a fin de obtener cierta información. Para esto el termostato asume que existe una temperatura externa T_{ext} que modifica la temperatura del sistema de manera uniforme. Esta temperatura externa puede ser constante o puede variar en el tiempo.

Otra factor en el funcionamiento del termostato es la constante de amortiguamiento τ . Esta constante indica que tan rápido la temperatura exterior se transferirá al sistema a simular. La elección de τ no es trivial, pues en caso de que sea demasiado chica, el sistema se volverá sobre amortiguado y tendrá oscilaciones de temperatura muy marcadas. En caso de que se escoja un τ grande el sistema tardará mucho en alcanzar a la temperatura exterior.

Para poder utilizar los termostatos hay que entender bien las bases matemáticas sobre las cuales están fundados, a fin de poder introducir los parámetros óptimos e interpretar los resultados de forma correcta. En esta tesis se utilizó el termostato Nose-Hoover^{46,47} que viene implementando dentro del paquete LAMMPS. En la documentación del paquete el tamaño sugerido de τ es de aproximadamente $100\Delta t$ ¹⁹

El termostato Nose-Hoover modifica la ecuación (3.8) del método Verlet que se refiere a la velocidad de los átomos. La nueva ecuación queda de la siguiente forma:

$$\dot{\mathbf{x}}_{i+1} = \left(\frac{-\nabla U_i - \nabla U_{i+1}}{2m} \right) \Delta t + \gamma \dot{\mathbf{x}}_i \quad (3.11)$$

En donde γ es un "factor de fricción" que aumenta o disminuye la velocidad de los átomos en

base a la temperatura externa T_{ext} y al factor de amortiguamiento τ . En el modelo de termostato Nose-Hoover^{46,47} la ecuación para determinar γ es:

$$\gamma = e^{-\eta\Delta t} \quad (3.12)$$

En donde η es calculada con la siguiente ecuación iterativa.

$$\eta_{i+1} = \eta_i + \frac{\Delta t}{\tau^2} \left(\frac{T}{T_{ext}} - 1 \right) \quad (3.13)$$

El hacer la modificación de la aceleración de esta forma hace que las variaciones de energía sean compatibles con los modelos físicos de transferencia de energía. En otras palabras, el termostato Nose-Hoover permite controlar la temperatura del sistema de forma que los resultados arrojados por la simulación sigan teniendo validez física.

3.4. Dinámica molecular en LAMMPS

3.4.1. Generalidades

Como se mencionó con anterioridad, LAMMPS es un paquete computacional de licencia libre y código abierto, diseñado por los laboratorios Sandía¹⁹, con el fin de realizar simulaciones de dinámica molecular con procesos computacionales paralelos. El código de LAMMPS es libre y abierto, por lo que se puede modificar en caso de ser necesario. Los potenciales interatómico utilizados por LAMMPS ya vienen dentro del paquete, aunque se pueden modificar para que se puedan utilizar potenciales propios. El lenguaje de programación en el que está escrito es C++.

LAMMPS lee las instrucciones del usuario a través de un archivo con un script que contiene todas las instrucciones que se realizarán en una corrida determinada. LAMMPS puede generar archivos de salida en distintos formatos que contengan las propiedades de cada partícula, de partes específicas del sistema o bien de todo el sistema en su conjunto. Estos archivos son conocidos como archivos de trayectoria pues contienen de forma básica, la posición de cada átomo en ciertos tiempos de la simulación, aunque también pueden contener información sobre las velocidades, fuerzas, energías potenciales y otros parámetros de cada átomo. Estos archivos pueden ser leídos por paquetes de visualización y análisis de forma que se pueda hacer un estudio después de realizada la simulación.

Salvo que se indique lo contrario LAMMPS genera una lista de vecinos de cada partícula involucrada en la simulación. Esto lo hace para hacer los cálculos solo entre vecinos cercanos y ahorrarse tiempo computacional. Uno puede indicar que tan frecuente debe de actualizarse la lista de vecinos. Obviamente en caso de ser una simulación con mucho movimiento, como en un gas a alta temperatura, es conveniente hacer las listas cada paso, pero si la simulación es bastante estática como un sólido en reposo, se pueden hacer las actualizaciones de vecinos cada 100 pasos.

Un aspecto que hay que tomar en cuenta a la hora de generar las condiciones iniciales de la simulación es la forma en que LAMMPS hace sus procesos de paralelización. LAMMPS asigna una cantidad de partículas a cada procesador en base a la posición de las partículas en la caja de simulación. Es por esto que no es práctico tomar una caja que sea mucho más grande que el sistema que se va a simular, pues resultaría en que todas las partículas se repartieran en pocos procesadores y muchos quedarán sin utilizar. Obviamente en caso de que se vaya a correr el sistema en un solo procesador, esto no se toma en cuenta, pero si se va a correr en varios hay que intentar que las partículas estén bien distribuidas y que el volumen de la caja esté en el mismo orden de magnitud que el del sistema.

3.4.2. Régimen NVE

Como se ha mencionado al principio de este capítulo, el método que utiliza LAMMPS para hacer la integración de dinámica molecular es el Verlet. En caso de correr un sistema NVE se utiliza un sistema periódico en la frontera para mantener la cantidad de átomos constante N , así como el volumen fijo V .

El comando para indicar que la corrida será NVE es

```
fix 1 all nve
```

De esta forma toda la corrida será con energía constante hasta que se indique otra cosa. Aunque LAMMPS no garantiza el tener una energía constante en caso de escoger un mal tamaño de paso o comenzar con una configuración muy inestable. Estos aspectos de diseño los debe de cuidar el usuario final.

3.4.3. Régimen NVT

Para los sistemas NVT que requiere la existencia de un termostato, si no se especifica otra cosa LAMMPS utiliza un termostato Nose-Hoover. Para este termostato se le tiene que especificar una temperatura inicial, una temperatura final y la constante de amortiguamiento. El formato utilizado es:

```
fix 1 all nvt temp Temp_inicial Temp_final Amortiguamiento
```

Por ejemplo

```
fix 1 all nvt temp 300.0 500.0 100.0
```

La temperatura inicial y final, indican cual es la temperatura objetivo al inicio y al final de la simulación. En caso de que no sean iguales LAMMPS hace los cálculos correspondientes para cambiar la temperatura de forma lineal en toda la corrida, de forma que la temperatura objetivo comience y termine en los puntos indicados. Esto sería el equivalente de tener el sistema a simular sumergido en un fluido de masa infinita y que el fluido cambiara la temperatura.

En la figura (??) se muestra la gráfica de temperatura de una nanopartícula de plata de 2057 átomos cuando la temperatura objetivo inicial es 300, la final es 500, con una constante de amortiguamiento de 100 en un tiempo de $2(ns)$.

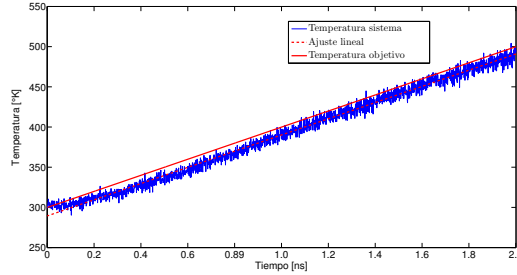


Figura 3.2: Evolución de la temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura variable de 300(K) a 500(K)

Se nota claramente como la temperatura de la partícula no es exactamente la temperatura objetivo, sino que tiene un retraso tal que hace que esté en promedio 10K menos caliente. Esto tiene sentido, pues debe de existir un tiempo para que se obtenga un equilibrio termodinámico entre dos sistemas de distinta temperatura.

En la figura (3.3) se muestra como la energía total de la nanopartícula de plata va aumentando de una forma lineal, tal como era de esperarse.

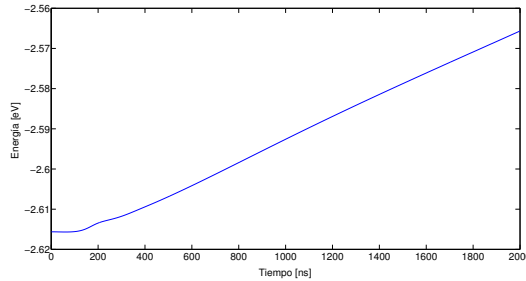


Figura 3.3: Evolución de la energía total de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a 300(K) en el régimen NVT a temperatura variable de 300(K) a 500(K)

Por lo regular en los sistemas NVT la energía total del sistema tiende a tener el mismo comportamiento que la temperatura, excepto cuando hay cambios de fase y la energía tiene cambios muy

pronunciados mientras que la temperatura sigue manteniendo su comportamiento lineal.

Ahora se verá lo que sucede cuando se deja la T_{ext} como constante durante toda la corrida. Para esto se pondrá el ejemplo

```
fix 1 all nvt temp 500.0 500.0 100.0
```

En la figura (3.4) se muestra la temperatura de una nanopartícula de plata de 2057 átomos que tiene una temperatura inicial de $300K$. La temperatura del termostato se mantiene fija en $500K$.

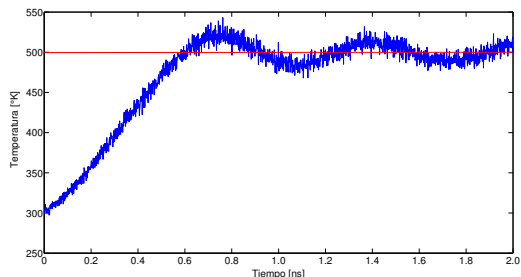


Figura 3.4: Evolución de la temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a $300(K)$ en el régimen NVT a temperatura constante de $500(K)$

Se ve claramente que la temperatura de la nanopartícula comienza a oscilar alrededor de $500K$ hasta estabilizarse. Esto claramente no es lo que sucede en una realidad física y sucede en la simulación por los artificios matemáticos que se usan en el termostato Nose-Hoover. El efecto de estos artificios matemáticos se pueden hacer nulos si se toma una constante de amortiguamiento mayor, lo cual haría que le tomara más pasos llegar a la misma temperatura.

En la figura (3.5) se ve lo que sucede con la energía total del sistema descrito anteriormente.

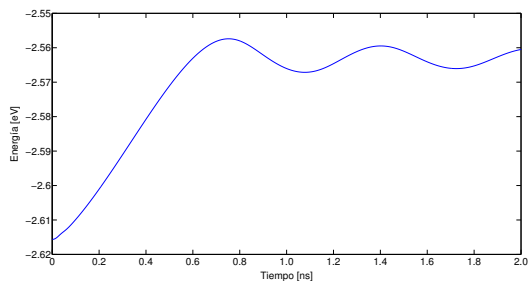


Figura 3.5: Evolución de la energía total de una nanopartícula de 2057 átomos termalizada a $300(K)$ en el régimen NVT a temperatura constante de $500(K)$

Como se menciono anteriormente, la energía se comporta de manera esperada al ser un espejo de la temperatura.

Capítulo 4

Potencial interatómico

Como se ha mencionado anteriormente la elección del potencial interatómico es fundamental para poder tener resultados que concuerden con una realidad física. También la elección del potencial es lo que determinará la capacidad real que se tenga de obtener resultados, pues si los cálculos son complejos la cantidad de pasos que se pueden hacer en un tiempo razonable se reduce mucho. Encontrar un balance entre estas dos características de un potencial es la parte más importante en la fase de diseño.

Para esta tesis se utilizó el potencial del método del átomo embebido modificado (MEAM), debido a que se quería estudiar con detalle que sucede en la superficie de las estructuras y otros potenciales, más sencillos, no ofrecen resultados confiables para los átomos fuera del bulto. Sin embargo, es necesario tener un conocimiento claro de como funcionan los potenciales atómicos más sencillos a fin de poder comprender el funcionamiento de potencial MEAM a fondo.

4.1. Potencial Lennard Jones

El potencial Lennard Jones⁴⁸ es el potencial más sencillo de todos teniendo una parte atractiva y otra repulsiva que disminuyen con la inversa de una potencia de la distancia entre átomos, como se muestra en la ecuación (4.1)

$$U_j = \sum_{j=N; i \neq j}^{i=1} 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}} \right)^6 \right] = \sum_{j=N; i \neq j}^{i=1} \left[\frac{A}{r_{ij}^{12}} - \frac{B}{r_{ij}^6} \right] \quad (4.1)$$

En donde σ y ϵ son constantes que se ajusta según el material que se este analizando. Se puede mostrar con facilidad que el punto de equilibrio para dos átomos, en donde la parte atractiva del potencial y la parte repulsiva cambian con el mismo ritmo esta dado por la ecuación (4.2)

$$r_{equi} = 2^{1/6}\sigma \quad (4.2)$$

Este potencial tiene la gran ventaja de ser fácil de implementar y muy rápido de calcular, pero solo arroja resultados que coinciden con los experimentos para átomos dentro de bloques grandes⁴⁹. Por lo tanto para cálculos muy precisos o partículas muy pequeñas, el potencial Lennard Jones no es recomendable de usar⁵⁰.

4.2. Potencial Finnis-Sinclair

El potencial Finnis-Sinclair⁵¹ es un potencial más sofisticado en donde también hay una parte atractiva y otra repulsiva pero calculadas de forma más compleja. La forma básica de este potencial esta dado por la ecuación (4.3)

$$U_j = \frac{1}{2} \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} ((r_i - c)(c_0 + c_1 r_i + c_2 r_i^2 + c_3 r_i^3 + c_4 r_i^4)) - \sqrt{\sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} A^2((r_i - d)^2 + B^2 r_i^4)} \quad (4.3)$$

Donde c es el radio de corte de la parte repulsiva, d es el radio de corte de la parte atractiva, c_0 , c_1 , c_2 , c_3 , c_4 , A y B son constantes que se ajustan según sea el elemento que se este modelando. Para interacciones de corto rango se puede hacer $c_3 = c_4 = B = 0$ lo que simplifica las operaciones⁵¹.

Usualmente la ecuación se escribe en forma reducida como se muestra en la ecuación (4.4)

$$U_j = \frac{1}{2} \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} (V(r_i)) - A \sqrt{\sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} \phi(r_i)} \quad (4.4)$$

Donde a $V(r_i)$ se le conoce como la función a pares del potencial y a $\phi(r_i)$ se le conoce como la densidad de electrones o densidad electrónica, esto se debe a que este término se considera generado por la presencia de la nube de electrones alrededor del átomo y sobre todo el sistema.

Se debe hacer notar que el potencial Finnis-Sinclair no es un potencial a pares, es decir, las interacciones de átomo con átomo no son independientes de los demás átomos. Esto significa que si un átomo cambia de posición, no solo afecta su interacción con todos los otros átomos, sino que cambia la interacción entre pares de átomos que no se movieron. Lo que genera esta característica es el término de la densidad electrónica. Esto sucede desde el punto de vista físico debido a que un cambio de posición, arrastra la nube de electrones de forma que puede aumentar o disminuir la densidad de electrones entre los otros átomos. Desde el punto de vista matemático, esto sucede debido a la raíz cuadrada que no permite separar la suma en sus componentes independientes.

Este potencial es más efectivo que el Lennard Jones para la mayoría de los metales⁵² y muestra

resultados muy buenos en general para metales con la estructura BCC⁵³, sin embargo no es tan efectivo para los metales con estructura típica FCC⁵⁴.

4.3. Método del átomo embebido (EAM)

El método del átomo embebido⁵⁵ es una generalización del modelo Finnis-Sinclair, por lo que su ecuación reducida es muy parecida a la ecuación (4.4) como se muestra en la ecuación (4.5)

$$U_j = \frac{1}{2} \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} (\rho_{\alpha\beta}(r_i)) + \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} F_{\alpha}(\phi_{\beta}(r_i)) \quad (4.5)$$

En donde α es el tipo de átomo con el índice j y β es el tipo de átomo con el índice i . A su vez $\rho_{\alpha\beta}$ sigue siendo el potencial a pares y ϕ_{β} es la densidad de electrones que el átomo i provoca en el espacio del átomo j y F_{α} es el funcional de embebido que representa la energía requerida para colocar un átomo i en la nube de electrones.

Las funciones matemáticas explícitas son bastante complejas y varían dependiendo del elemento con el que se este trabajando. De hecho las ecuaciones son tan complejas que LAMMPS no las resuelve de forma directa, sino que maneja archivos con los valores de los potenciales en distintos puntos del espacio y extrapola de ahí los resultados⁵⁶. Esto representa un gran ahorro en tiempo de computo y mantiene las propiedades favorables de este potencial. Sin embargo, y a pesar de estos ahorros, al hacer esta tesis se noto que el implementar EAM es aproximadamente dos veces más lento que el mismo sistema modelado con Finnis-Sinclair.

El gran éxito de este potencial esta en los metales FCC, prediciendo las propiedades de estos de forma muy precisa⁵⁷. Otro éxito es el predecir propiedades dinámicas (expansión termina, temperatura de difusión) de una mejor forma que otros potenciales⁵⁸.

El potencial EAM, no es un potencial a pares y si un átomo cambia de posición hay que calcular todas las interacciones entre el resto de los átomos.

4.4. Método del átomo embebido modificado (MEAM)

El método del átomo embebido modificado⁵⁹ es, como su nombre lo indica, una versión modificada del potencial EAM. La modificación consiste en hacer la función dependiente de los ángulos relativos θ_1 y θ_2 de cada átomo. Esto se consigue al introducir armónicos esféricos en la función de la densidad de electrones. La función que modela MEAM esta dada por la ecuación reducida (4.6).

$$U_j = \frac{1}{2} \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} (S_{\alpha}(\rho_{\alpha\beta}(r_i))) + \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} F_{\alpha}(\phi_{\beta}(r_i)) \quad (4.6)$$

Donde la única diferencia con respecto a la ecuación (4.5) es la función S_α que es el término con los armónicos esféricos en él. Una forma que se utiliza para expresar de manera más explícita la función es la ecuación (4.7)

$$U_j = \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} f(r_i) + \sum_{i=n; i \neq j}^{i=1} V(\xi_i) \quad (4.7)$$

$$\xi_i = \sum_{j=n; j \neq i}^{j=1} \xi_{r_{ij}} + \sum_{j=n; j \neq i}^{j=1} \sum_{k=1}^{k=1} g(r_{ij})g(r_{ik})h(\cos(\theta_{ijk})) \quad (4.8)$$

$$(4.9)$$

Donde ξ es el término de la densidad de electrones para el átomo correspondiente, f , g y V son funciones características de cada elemento y h es la función que genera los armónicos esféricos.

Al igual que EAM, el potencial MEAM es demasiado complejo para mostrarse brevemente y varía de acuerdo al los elementos que sean que se estén analizando. También, al igual que EAM, el potencial MEAM es calculado por LAMMPS a partir de a un archivo con los valores de dicho potencial para ciertos puntos del espacio y a partir de este archivo, extrapola los resultados para cualquier punto en el espacio de la simulación. Por esto mismo, a pesar de depender de una ecuación más compleja, el tiempo de cálculo, es prácticamente el mismo entre EAM y MEAM

El hecho que el potencial MEAM tenga una dependencia angular, hace que sea un potencial muy útil para modelar con mayor precisión los átomos de una superficie metálica⁶⁰, siendo esto muy importante para el estudio que se hace en esta tesis. También se ha visto que el potencial MEAM genera predicciones muy precisas para aspectos dinámicos de las nanopartículas⁶¹, lo cual nos permitirá estudiar la dinámica de la coalescencia de nanopartículas de plata con más confianza y analizar las características termodinámicas de estos fenómenos.

4.5. Cálculo de fuerzas

Para calcular de manera analítica la fuerza que siente un átomo debido al campo de potencial que lo rodea hay que seguir la ecuación (4.10) de mecánica clásica.

$$F = -\nabla U \quad (4.10)$$

Esto es trivial para potenciales como Lennard Jones o Finnis-Sinclair, en donde se pueden derivar las funciones con facilidad. Para potenciales como EAM y MEAM obtener la fuerza es algo no trivial debido a los funcionales anidados y a que dichos funcionales, cambian para distintos casos.

Para los potenciales EAM y MEAM, el paquete LAMMPS obtiene las fuerzas del mismo archivo

que indica el potencial por medio de una extrapolación de puntos.

En todo caso la fuerza tiene que atraer a los átomos cuando estos se encuentran lejos unos de otros y repelerlos si es que se encuentran demasiado cerca, existiendo desde luego un punto de equilibrio entre estas dos regiones. Para el caso del potencial MEAM, el punto de equilibrio no es, en general, uniforme en todos los ángulos. Esto quiere decir que un átomo que está en su punto de equilibrio con respecto a otro, puede acercarse o alejarse más de el átomo de referencia, al cambiar de ángulo y seguir manteniendo su equilibrio de fuerzas.

Capítulo 5

Métodos de análisis de nanopartículas

En este capítulo se explicarán distintas técnicas para analizar las estructuras y las propiedades generales de una nanopartícula. También se explicará de forma breve y general sobre la definición estandarizada de los tipos de empaquetamiento de una nanopartícula.

Esto servirá para estudiar los sistemas después de realizar la dinámica molecular correspondiente, será lo que genere los resultados y las interpretaciones que se buscan en esta tesis. Muchos de estos análisis serán de forma cualitativa, por medio de visualización de estructuras y al ver las animaciones que se realicen. Pero también se ha buscado hacer análisis cuantitativo que pueda respaldar las conclusiones. Para los dos tipos de análisis hay que entender muy claramente como funciona la estructura interna de una nanopartícula, así como tener herramientas matemáticas que puedan generar estadística interpretativa de muchos datos en poco tiempo.

5.1. Índices de Miller

En los elementos metálicos, los átomos tienden a acomodarse de forma periódica. Esto tiene la ventaja que al describir las posiciones de unos cuantos átomos, podemos conocer las características de todos los demás átomos que estén acomodados en el mismo sistema periódico. Al espacio que encierra a todos los átomos de tal manera que se tiene el patrón completo del acomodo de los átomos se le conoce como celda unitaria. Las celdas unitarias se repiten en todas las direcciones posibles de manera que se formen las estructuras periódicas de los metales.

En el acomodo periódico de los átomos, aparecen planos característicos que se pueden identificar con facilidad. Estos planos son cortes en el conjunto de átomos metálicos de forma tal que sólo queden átomos en dos dimensiones. El reconocer y describir estos planos es de gran utilidad para

poder identificar fronteras de regiones, fracturas, deslizamientos o impurezas.

Para describir los planos atómicos se utilizan los índices de Miller. Estos índices están basados en números enteros que identifican los planos que cortan una celda unitaria. Al replicarse la celda unitaria, los planos se extienden de igual manera. Los índices de Miller se calculan de manera distinta para cajas unitarias con distintas geometrías. Para la finalidad de esta tesis se describirán los índices de Miller de la dos geometrías más comunes en metales, que son la cúbica y el prisma hexagonal.

La celda unitaria cúbica, es la más sencilla de todas y servirá para describir el empaquetamiento FCC (cúbico centrado en las cara), BCC (cúbico centrado en el cuerpo) como se hablará en la sección (5.2). Posteriormente se vera la celda HCP (celda hexagonal compacta) En la celda unitaria cúbica cada arista tendrá asignada una coordenada tal como se muestra en la figura (5.1).

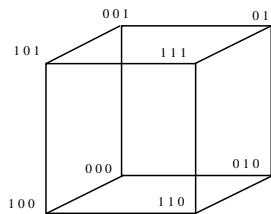


Figura 5.1: Celda unitaria cúbica

Los índices que representan las posiciones estarán escritos en tercias, separados por comas, sin paréntesis y representan las coordenadas cartesianas de cada una de las aristas.

Ahora bien, para encontrar los índices de Miller se tiene que tomar un plano que no pase por el punto 000. Este plano tendrá que cruzar los ejes x , y y z dentro de la celda unitaria. Para cada una de los cruces se asignara la fracción correspondiente que indique en donde se realizó dicho cruce. De cada una de las tres fracciones se obtendrá el recíproco y se multiplicarán todos los resultados por un mismo número de tal manera que todos los números sean enteros.

En la figura (5.2) se observan los índices Miller de un plano determinado. En la figura hay un plano que corta el eje de las x en $1/2$, el eje de las y en $2/5$ y el eje de las z en 1 , por lo que al representarlo en fracciones queda como $(\frac{1}{2} \frac{2}{5} 1)$. Al obtener el recíproco de cada una de las fracciones se obtiene $(2 \frac{5}{2} 1)$ y finalmente se multiplica por un número que convierta todas las fracciones a enteros, que en este caso sería el número 2, quedando los índices de Miller (452) . Cabe aclarar que en esta tesis los planos de Miller estarán entre paréntesis $()$ y los vectores direccionales estarán entre corchetes $[]$.

Los planos más comunes en una celda unitaria cúbica son los índices (100) , (010) y (001) mostrados en la figura (5.3), así como los planos (110) mostrado en la figura (5.4), el plano (101) mostrado en la figura (5.5) y el plano (111) mostrado en la figura (5.6).

Ahora se explicarán de los índices de Miller para los planos en un prisma hexagonal. Para poder definir de manera inequívoca todas las posiciones en un prisma hexagonal, se tiene que recurrir

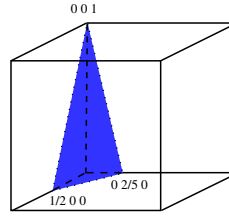


Figura 5.2: Plano que corta el eje de las x en $1/2$, el eje de las y en $2/5$ y el eje de las z en 1

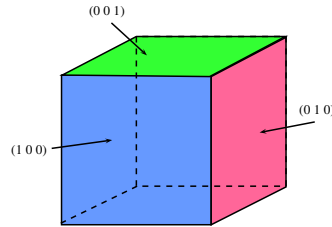


Figura 5.3: Planos $(1\ 0\ 1)$, $(0\ 0\ 1)$, $(0\ 1\ 0)$ los cuales coinciden con las caras de la celda unitaria cúbica

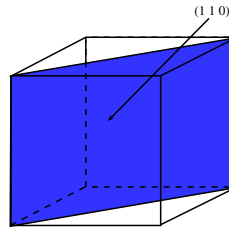


Figura 5.4: Plano diagonal $(1\ 1\ 0)$ que corta los planos x y y en sus extremos

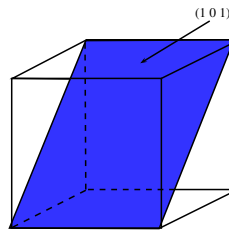


Figura 5.5: Plano diagonal $(1\ 0\ 1)$ que corta los planos x y z en sus extremos

a una cuarta dimensión de forma tal que tendremos 3 dimensiones en el plano horizontal y una dimensión que se mueve verticalmente. Las tres dimensiones horizontales están colocadas de forma que vayan del centro del hexágono hacia las aristas del mismo. Estas dimensiones tendrán los tres primeros lugares en todos los índices y la dimensión vertical tendrá el cuarto lugar. Todo lo descrito

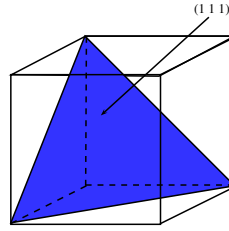


Figura 5.6: Plano diagonal $(1\ 1\ 1)$ que corta en sus extremos los ejes x , y y z

anteriormente se ve con claridad en la figura (5.7)

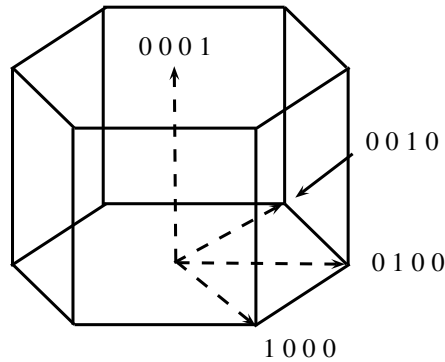


Figura 5.7: Celda unitaria hexagonal con las dimensiones indicadas

La metodología para describir un plano en la celda unitaria hexagonal es la misma que con la celda unitaria cúbica; se ve en donde cruza el plano cada uno de los ejes, el punto de corte se expresa como una fracción de la longitud total del eje en la celda unitaria, luego se obtiene el recíproco de cada fracción y finalmente se multiplican todos los recíprocos por un mismo número de tal forma que todos los índices sean enteros.

Los planos más utilizados en una celda unitaria hexagonal son el (0001) que está descrito en la figura (5.8) y los planos (1100) , (1010) y (0110) mostrados en la figura (5.9).

Tanto para la celda unitaria cúbica como para la hexagonal, hay planos que pueden llegar a ser equivalentes, pero en general no lo son. Por lo tanto no se puede asumir que todos los planos que estén en alguna de las caras, será igual a los otros planos colocados en caras con las mismas dimensiones. Esto dependerá del tipo de empaquetamiento que tenga cada conjunto de átomos.

5.2. Empaquetamiento atómico

Al hablar de empaquetamiento atómico, nos referimos a la relación geométrica que guardan los átomos con sus vecinos. De forma general los átomos metálicos se acomodan entre ellos en estructuras

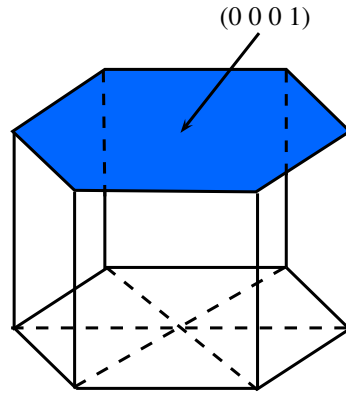


Figura 5.8: Plano en la tapa superior de una celda unitaria hexagonal

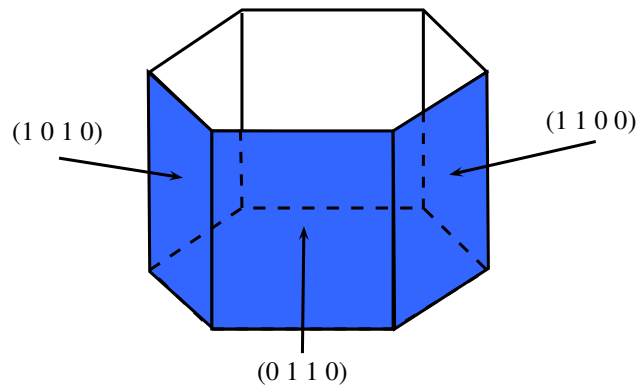


Figura 5.9: Planos en las caras rectangulares de una celda unitaria hexagonal

periódicas que son descritas en el estudio de la cristalografía. Las geometrías típicas que adquieren los átomos en los metales BCC, FCC y HCP. Cabe aclarar que estas geometrías se dan en el bulto, es decir, cuando hay tantos átomos que se puede ignorar los efectos en la superficie. Sin embargo cuando se trabaja con nanopartículas, los átomos de superficie son un alto porcentaje del total de átomos, por lo que no siempre se obtiene un empaquetamiento típico en una nanopartícula de metal.

El empaquetamiento típico de la plata en bulto es la FCC, pero como ya se mencionó antes, este empaquetamiento no necesariamente siempre ocurre en las nanopartículas de pocos átomos. De hecho las nanopartículas con las que se trabajaron tienen regiones de empaquetamiento FCC y HCP. Dado que estas estructuras tienen un gran parecido, hay que comprender a fondo la diferencia entre ellas.

El empaquetamiento FCC se representa con una celda unitaria en forma de cubo con un átomo en cada una de las 8 aristas y un átomo en el centro de cada una de las 6 caras como se puede ver en la figura (5.10). Este cubo se va repitiendo en todas direcciones de forma simétrica.

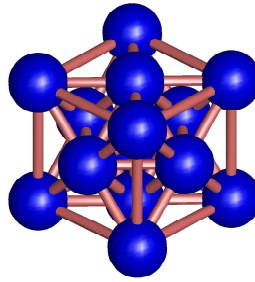


Figura 5.10: Celda unitaria de FCC

Sobre esta celda se tienen varios planos que es importante identificar. Primero se hablará del plano (001), este plano es el de la tapa superior del cubo que se muestra en la figura (5.11).

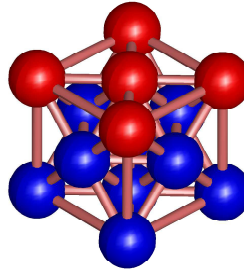


Figura 5.11: Plano (001) del empaquetamiento FCC

Este plano es equivalente a el plano (010) que se muestra en la figura (5.12).

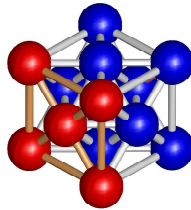


Figura 5.12: Plano (010) del empaquetamiento FCC

Dado que la estructura FCC tiene una simetría cúbica los planos de las 6 caras son equivalentes

y solo cambian en la perspectiva, por lo que en esta tesis nos referiremos a cualquiera de estos planos como al plano (001).

Otro plano es el plano (011), el cual es un plano vertical que corta al cubo de manera diagonal muestra en la figura (5.13).

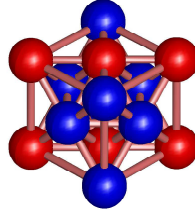


Figura 5.13: Plano (011) del empaquetamiento FCC

Este plano es equivalente al plano (110) por lo que en esta tesis nos referiremos únicamente al plano (011), para describir cualquiera de estos planos.

El otro plano importante dentro del empaquetamiento FCC es el plano (111). Este plano es de gran importancia para distinguir entre los planos FCC y los HCP. El plano (111) corta de manera diagonal al cubo de la forma en que lo muestra la figura (5.14).

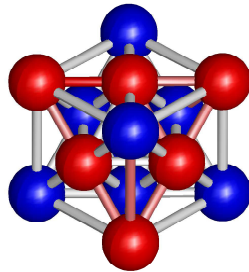


Figura 5.14: Plano (111) del empaquetamiento FCC

Ahora se explicarán las características del empaquetamiento HCP. Este empaquetamiento se representa con una celda en forma de prisma hexagonal, con 12 átomos en cada una de las aristas de la celda, un átomo en el centro de la tapa superior y otro en el centro de la tapa inferior y 3 átomos colocados de forma triangular en el centro del prisma, tal como se puede ver en la figura (5.15). Al igual que en el FCC, esta celda unitaria se va repitiendo en cada una de las direcciones de sus caras.

Este empaquetamiento tiene planos distintos que el FCC. En el caso de HCP se describen los planos con 4 índices. El primer plano a describir es el (0001) que es el que está en la tapa superior

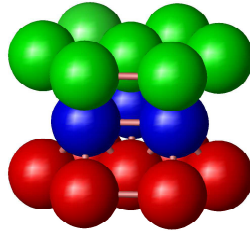
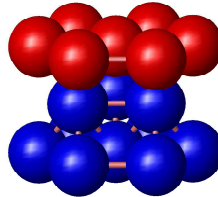
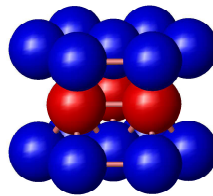


Figura 5.15: Celda unitaria de HCP

del prisma, tal como se indica en la figura (5.16). Este plano es equivalente al plano que produce la tapa de abajo del prisma, pero no es equivalente a ningún otro plano de la geometría HCP.

Figura 5.16: Plano $[0001]$ del empaquetamiento HCP

Otro plano en el empaquetamiento HCP es el $[0002]$ que es un plano horizontal que está en la mitad del prisma hexagonal de forma que toca los tres átomos del centro como se muestra en la figura (5.17).

Figura 5.17: Plano (0002) del empaquetamiento HCP

El plano (0001) de HCP es equivalente al plano (111) de FCC, esto quiere decir que si se tuviera

este plano sin ningún otro contexto, no habría forma de distinguir si pertenece a un empaquetamiento FCC o HCP. Para comprender bien esto es mejor ver cada uno de estos planos de forma aislada. El plano (111) de FCC se muestra en la figura (5.18) y el plano (0001) de HCP se muestra en la figura (5.19)

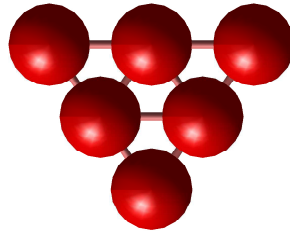


Figura 5.18: Plano (111) del empaquetamiento HCP aislado

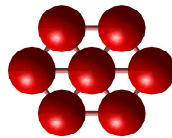


Figura 5.19: Plano (0001) del empaquetamiento HCP aislado

Si estas geometrías se extienden en el plano con se obtiene exactamente el mismo patrón que se puede ver en la figura (5.20).

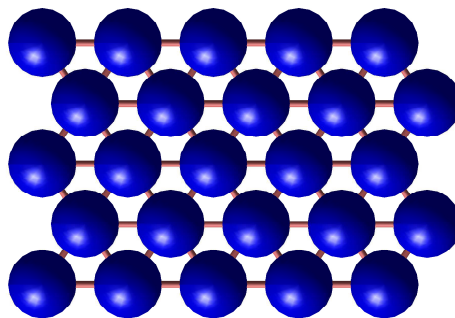


Figura 5.20: Plano (111) del empaquetamiento FCC y [0001] del empaquetamiento HCP

Se puede ver claramente que los átomos forman triángulos alternados. Sobre la mitad de cada uno de estos triángulos se puede colocar un átomo, para formar un segundo plano. Este segundo plano se puede colocar sobre los triángulos superiores que están representados con la letra B en la figura (5.21), o bien se pueden colocar sobre los triángulos inferiores que están representados con la letra A en la figura (5.21).

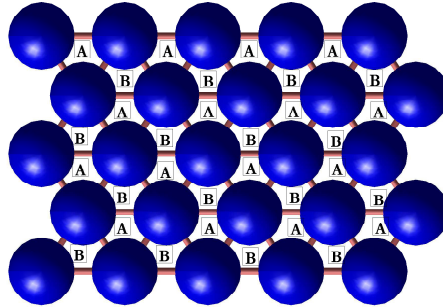


Figura 5.21: Plano (111) del empaquetamiento FCC y [0001] del empaquetamiento HCP con los espacios para el segundo plano marcados.

Al colocar un segundo plano como se muestra en la figura (5.22), sigue sin poder distinguirse si se tiene un empaquetamiento FCC o HCP, pues todavía no se puede formar la celda primitiva de ninguno de los dos empaquetamientos. El segundo plano equivaldría a otro plano (111) de FCC o al plano (0002) de HCP.

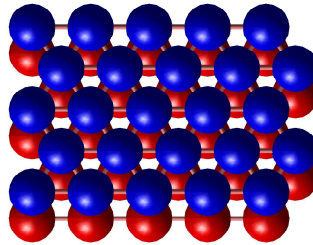


Figura 5.22: Dos planos (111) del empaquetamiento FCC, un plano (0001) y un plano (0002) del empaquetamiento HCP.

Se ve como en el segundo plano hay también los mismos espacios sobre los triángulos superiores e inferiores para formar el tercer plano. La posición que tengan los átomos en el tercer plano será lo que determine si el empaquetamiento será FCC o HCP.

Si se coloca el tercer plano de forma tal que los átomos de este tercer plano queden exactamente sobre los átomos del primer plano, entonces se puede decir que es un empaquetamiento HCP. Esto

se muestra en la figura (5.23).

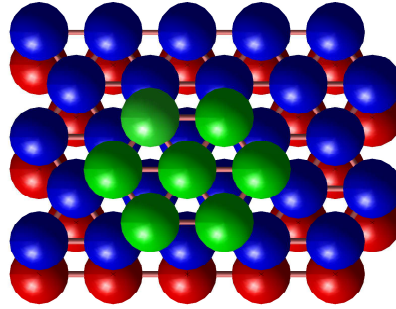


Figura 5.23: Tres planos del empaquetamiento HCP.

Ahora bien si se colocan los átomos del tercer plano de forma que queden en los espacios opuestos a los átomos del primer plano se tendrá un empaquetamiento FCC. Esto se puede ver en la figura (5.24).

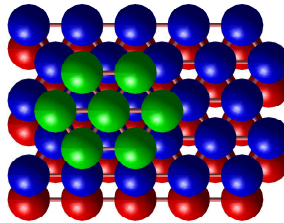


Figura 5.24: Tres planos del empaquetamiento FCC.

Es importante tener en cuenta esta característica para identificar con claridad las regiones que son FCC y las que son HCP en una nanopartícula. El deslizamiento de un solo plano puede convertir a 5 planos FCC en planos HCP o viceversa. Cuando se tiene un plano HCP entre varios planos FCC, quiere decir que hay un desplazamiento atípico y esto es conocido como "plano gemelo".

La otra forma de empaquetamiento es BCC, que se representa con una celda unitaria cúbica con un átomo en cada una de las 8 aristas y un átomo en el centro del cubo, tal cual está representado en la figura (5.25). De igual forma, esta celda unitaria se va repitiendo en todas direcciones de manera simétrica.

Finalmente se mencionará el empaquetamiento de icosaedro (ICO) que puede llegar a aparecer en nanopartículas con alta simetría. Este empaquetamiento, como su nombre lo indica es un icosaedro con un átomo central y doce átomos alrededor colocados de manera uniforme como se muestra en la figura (5.26).

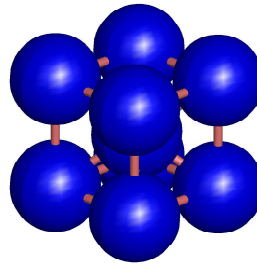


Figura 5.25: Celda unitaria de BCC

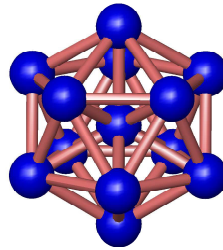


Figura 5.26: Celda unitaria de ICO

Tanto el empaquetamiento FCC como el HCP son empaquetamientos naturales. Esto quiere decir que si se tiene esferas sólidas del mismo tamaño y se colocan dentro de una caja, estas esferas se acomodarían de forma FCC o HCP. El empaquetamiento BCC no aparece de manera natural en el mundo macroscópico y tampoco es una forma de empaquetamiento común en los metales, sin embargo es importante entender esta estructura, pues ciertas regiones de nanopartículas metálicas, pueden tomar este empaquetamiento en procesos dinámicos. Cabe aclarar también que un átomo puede tener un empaquetamiento distinto a sus vecinos o que regiones de empaquetamiento distinto pueden estar juntas dentro de una misma nanopartícula.

En casi todas las nanopartículas los átomos tienen distintas formas de empaquetamiento, por lo que es necesario tener algún criterio para determinar que tipo de empaquetamiento tiene cada átomo de forma individual. En las secciones (5.3) y (5.4) se hablará de las técnicas matemáticas utilizadas para poder identificar el empaquetamiento de un conjunto de átomos dado. Esto se hace para poder realizar el análisis estructural de manera rápida y efectiva.

5.3. Análisis del los vecinos comunes

El análisis de los vecinos comunes, también conocido como CNA (common neighbor analysis)⁶², es una forma de identificar el empaquetamiento de los átomos de forma individual utilizando las distancias de los vecinos más cercanos a cada uno de los átomos. Para comprender como funciona el CNA hay que primero entender el concepto de parámetro de red. El parámetro de red, es por lo regular representado con la letra a y es la medida que se utiliza para describir la separación típica de los átomos. Este parámetro esta definido como la longitud del vértice más pequeño de una celda unitaria.

En las celdas FCC todas las aristas son de la misma longitud por lo que no importa cual se tome como referencia del parámetro de red. Suponiendo que los átomos van a estar tan cerca como les permita su propia circunferencia se puede demostrar que el parámetro de red está determinado por la relación (5.1)

$$a = 2\sqrt{2}R \quad (5.1)$$

Donde R es el radio atómico.

En las celdas unitarias BCC se ver que también todas las aristas son iguales, por lo que es indiferente cual de ellas se tome como referencia para el parámetro de red. Haciendo la misma suposición de que la cercanía de los átomos va a estar limitada únicamente por su circunferencia se puede demostrar que el parámetro de red para el empaquetamiento BCC esta dado por la relación (5.2).

$$a = \frac{4}{\sqrt{3}}R \quad (5.2)$$

Para las celdas unitarias HCP el parámetro de red que se toma como a es la arista que corresponde a un lado del hexágono. La arista que corresponde a la altura del prisma se le asigna la letra c . En caso de tener un empaquetamiento HCP ideal, es decir que todos los átomos estén lo más cercano posible entre si, manteniendo el empaquetamiento, la relación entre a y c estaría dada por la ecuación (5.3).

$$c = 1.633a \quad (5.3)$$

Mientras que la relación entre a y el radio de los átomos es simplemente la ecuación (5.4).

$$a = \frac{R}{2} \quad (5.4)$$

Cabe aclarar que hay veces que los elementos que están ordenados de una forma HCP, no tienen la relación ideal (5.3) por lo que hay que tomar en cuenta la relación real entre a y c para hacer los cálculos correctos con la técnica CNA.

El primer paso para hacer el CNA es definir el radio de corte según el empaquetamiento correspondiente. Para un empaquetamiento FCC se debe tomar el radio de corte de forma que quede a la mitad de la distancia entre los primeros vecinos de un átomo dado y los segundos vecinos de este mismo átomo. Este radio de corte se determina en la ecuación (5.5).

$$r_{corte,fcc} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{1}{2}} + 1 \right) a \simeq 0.854a \quad (5.5)$$

Éste debe de lograr que queden 12 átomos en la vecindad de un átomo central dado.

Para el empaquetamiento BCC se debe tomar un radio de corte que incluya los primeros y segundos vecinos de un átomo central dado. El cálculo de este radio de corte se muestra en la ecuación (5.6).

$$r_{corte,bcc} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{2} + 1 \right) a \simeq 1.207a \quad (5.6)$$

En el empaquetamiento BCC se deben de tener 14 átomos rodeando a un átomo central dado, dentro del radio de corte.

Para el empaquetamiento HCP, al igual que en el FCC, se define un radio de corte que este a la mitad entre los primeros y los segundos vecinos del átomo central. Esto se obtiene con la ecuación (5.7), donde x es un factor de escala entre la relación de a y c en un empaquetamiento HCP ideal y la relación entre a y c verdadera. Esto se muestra en la ecuación (5.8). En caso de ser un empaquetamiento HCP ideal $x = 1$.

$$r_{corte,hcp} = \frac{1}{2} \left(\sqrt{\frac{4 + 2x^2}{3}} + 1 \right) a \quad (5.7)$$

$$x = \frac{1.633c}{a} \quad (5.8)$$

Obviamente no se puede saber, antes de hacer el análisis que tipo de empaquetamiento se tiene, por lo que se tiene que intentar con los tres radios de corte para ver cual cumple con todas las propiedades del empaquetamiento propuesto. Todos los átomos que estén dentro de un mismo radio de corte, se dice que están en un mismo vecindario o bien que tiene un enlace.

Una vez definido el radio de corte se toma una pareja de átomos que estén dentro de dicho radio de corte. A partir de esta pareja de átomos se obtendrán tres números que indicarán si los átomos están en un empaquetamiento determinado. El primer número será la cantidad de átomos en común que estén dentro del radio de corte de cada uno de los dos átomos y se denomina con la variable n_b . El segundo número es la cantidad de enlaces que hay entre los átomos que están en los dos vecindarios y se denomina con la variable n_{cb} . El tercer número indica cuantos enlaces hay en la cadena más larga dentro de un mismo vecindario y es denominado con la variable n_{lcb} .

Para un empaquetamiento FCC los doce pares que se forman alrededor de un átomo central,

tienen los mismos valores: $n_c = 4$, $n_{cb} = 2$, $n_{lcb} = 1$. Para un empaquetamiento HCP hay seis pares alrededor del átomo central que tienen los valores, $n_c = 4$, $n_{cb} = 2$, $n_{lcb} = 1$ y otros seis pares que tienen los valores, $n_c = 4$, $n_{cb} = 2$, $n_{lcb} = 2$. Finalmente para un empaquetamiento BCC se tendrán un total de 14 pares de los cuales ocho generarán los valores, $n_c = 5$, $n_{cb} = 4$, $n_{lcb} = 3$ y los otros seis pares tendrán los valores, $n_c = 4$, $n_{cb} = 4$, $n_{lcb} = 4$.

De esta forma se puede distinguir que clase de empaquetamiento tiene el átomo central que se está analizando. Si al hacer el CNA sobre un átomo y este no presenta ninguna de las características descritas, se considera que este átomo está en una región de desorden. Estas regiones son características de elementos en estados líquidos o átomos en medio de una fractura o dislocación. Obviamente los átomos que se encuentren en la superficie no tendrán suficientes vecinos para realizar el CNA, por lo que estos átomos nunca tendrán un empaquetamiento asignado por este método.

La ventaja de este método es que es bastante rápido de calcular, en comparación con otros. Sin embargo, la desventaja que presenta, es que es muy sensible a pequeñas perturbaciones, por lo que no es muy efectivo para análisis dinámicos, en donde todos los átomos están en movimiento constante y cualquier tipo de empaquetamiento, presenta perturbaciones de manera constante.

5.4. Análisis Ackland

El análisis Ackland es un método de identificación de empaquetamiento⁶³, en donde además de tomar en cuenta la distancia de los átomos, se toma en cuenta los ángulos que se forman entre trios de átomos.

El primer paso es tomar el átomo sobre el que se quiere hacer el análisis y encontrar el promedio del cuadrado de las distancias con los 6 átomos más cercanos, como lo indica la ecuación (5.9).

$$r_0^2 = \sum_{j=1}^6 \frac{r_{ij}^2}{6} \quad (5.9)$$

El segundo paso es encontrar todos los vecinos cuya distancia al cuadrado del átomo central sea menor que 1.45 veces r_0^2 . La cantidad de estos vecinos se denominará con la letra N_0 . Obviamente siempre se podrá decir que $N_0 \Rightarrow 6$. Luego se encuentra un segundo grupo de vecinos cuya distancia al cuadrado del átomo central sea menor que 1.55 veces r_0^2 . La cantidad de átomos que haya en este segundo grupo de vecinos estará denominado con la letra N_1 .

El tercer paso es obtener el ángulo que forman todos los trios de átomos de N_0 que tengan su vértice en el átomo central a analizar. En otras palabras, se obtendrá el ángulo que forman cada combinación de vectores que van del átomo central a sus vecinos N_0 . A estos ángulos se les asignará la variable θ_{jik} , en donde i indica el átomo central y j y k dos átomos vecinos. Una vez teniendo los ángulos se obtendrá el coseno de los mismos con la ecuación (5.10).

$$\chi = \cos(\theta_{jik}) \quad (5.10)$$

Una vez teniendo todas las χ se les asigna un subíndice en base al cuadro (5.1).

χ	Mínimo	Máximo
χ_0	-1.000	-0.945
χ_1	-0.945	-0.915
χ_2	-0.915	-0.755
χ_3	-0.755	-0.195
χ_4	-0.195	0.195
χ_5	0.195	0.245
χ_6	0.245	0.795
χ_7	0.795	1.000

Cuadro 5.1: Valores de χ en base al valor de $\cos(\theta)$

En base los valores del cuadro (5.1) se obtienen las distribuciones angulares típicas de cada tipo de empaquetamiento en base con las ecuaciones (5.11 a 5.14).

$$\delta_{BCC} = \frac{0.35\chi_4}{\chi_5 + \chi_6 + \chi_7 - \chi_4} \quad (5.11)$$

$$\delta_{CP} = 0.61 \left| 1 - \frac{\chi_6}{24} \right| \quad (5.12)$$

$$\delta_{FCC} = 0.1(|\chi_0 + \chi_1 - 6| + \chi_2) \quad (5.13)$$

$$\delta_{HCP} = \frac{(|\chi_0 - 3| + |\chi_0 + \chi_1 + \chi_2 + \chi_3 - 9|)}{12} \quad (5.14)$$

Una vez teniendo estos valores se buscan una serie de criterios para asignar el tipo de empaquetamiento a cada uno de los átomos. Primero, si $N_0 < 11$ se considera que es un empaquetamiento desconocido. Esto provocan que todos los átomos que se encuentran en la superficie de una nanopartícula no tengan ningún tipo de empaquetamiento asignado, pues tendrán menos de 11 vecinos.

En el segundo criterio si $\chi = 7$ entonces se sabe que es un empaquetamiento BCC, si $\chi = 6$ el empaquetamiento es FCC y si $\chi = 3$ el átomo esta en una estructura HCP. En caso que ninguno de estos dos criterios se cumpliera se trabaja con las distribuciones angulares.

Si no hay ninguna distribución angular tal que $\delta < 0.1$ entonces se considera que el átomo esta un empaquetamiento desconocido. De no ser así se busca que $\delta_{BCC} < \delta_{CP}$ y que $10 < N_1 < 13$ de manera simultanea. Si esto ocurre se asigna un empaquetamiento BCC.

Si ninguno de estos criterios a ocurrido y $N_0 > 12$ el átomo se considera en un empaquetamiento desconocido. Finalmente el último criterio es que si $\delta_{HCP} < \delta_{FCC}$ el empaquetamiento es HCP y que si $\delta_{FCC} < \delta_{HCP}$ el empaquetamiento es FCC.

El método Ackland es muy efectivo para identificar átomos en regiones que tienen perturbaciones

ligeras en su empaquetamiento. La mayor desventaja que tiene este método es su costo computacional, pues el calcular las funciones trigonométricas requiera muchos ciclos de procesador. A pesar de esto, el método Ackland es muy útil en análisis estructural dinámico, debido a su estabilidad.

5.5. Visualización y análisis en el programa OVITO

El software OVITO²⁰ (The Open Visualization Tool) es una herramienta computacional auxiliar a la dinámica molecular hecha en LAMMPS. Este software es de código abierto y de uso libre que cuenta con multiples técnicas para visualizar los datos que se tienen debido a una simulación de dinámica molecular, así como herramientas que permiten hacer un análisis cuantitativo de dicha simulación.

Para que OVITO pueda realizar, tanto la visualización como el análisis, debe de importar los archivos de trayectoria que el software de dinámica molecular, en este caso LAMMPS, da de salida. Los archivos de trayectoria, como ya se mencionó en la sección (3.4), contienen de manera básica la posición de cada átomo en ciertos tiempos de la simulación, pero también pueden contener información sobre las velocidades, fuerzas, energías potenciales y otros datos sobre cada uno de los átomos. OVITO está diseñado para trabajar directamente con los archivos de trayectoria de LAMMPS, aunque puede leer archivos de trayectoria de otros paquetes de dinámica molecular.

Primeramente se hablará de las herramientas de visualización con las que cuenta OVITO. Primeramente OVITO puede realizar la tarea más básica de visualización que es mostrar la posición de cada átomo en un momento determinado de la simulación, desde cualquier ángulo. De hecho es capaz de mostrar la posición de los átomos en tiempo fijo desde cuatro ángulos de visualización de manera simultanea, como se muestra en la figura (5.27).

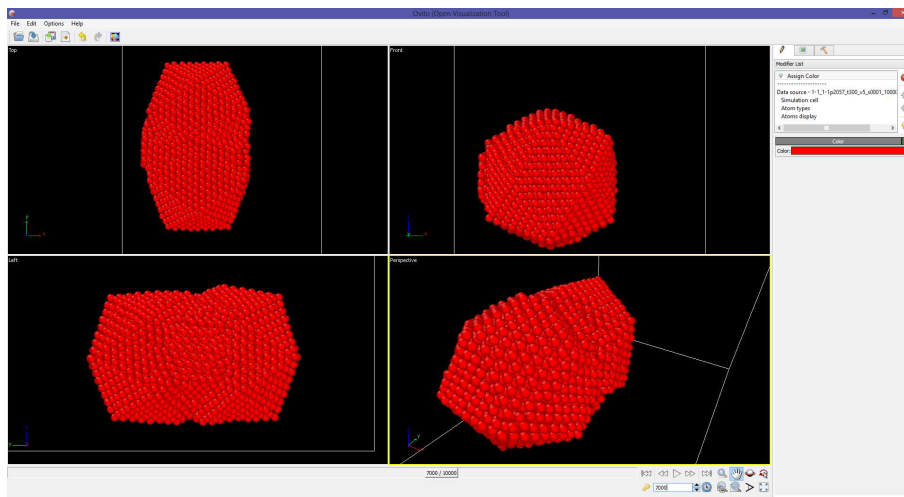


Figura 5.27: Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fijo en la simulación

Otra forma de visualizar los átomos es asignándoles algún color determinada por su posición, velocidad, energía potencial o cualquier dato que aparezca en el archivo de trayectoria. También se puede modificar el tamaño de los átomos o hacer invisible a un grupo de los mismos. En la figura (5.28), se muestra como el colorear los átomos ayuda a la mejor visualización.

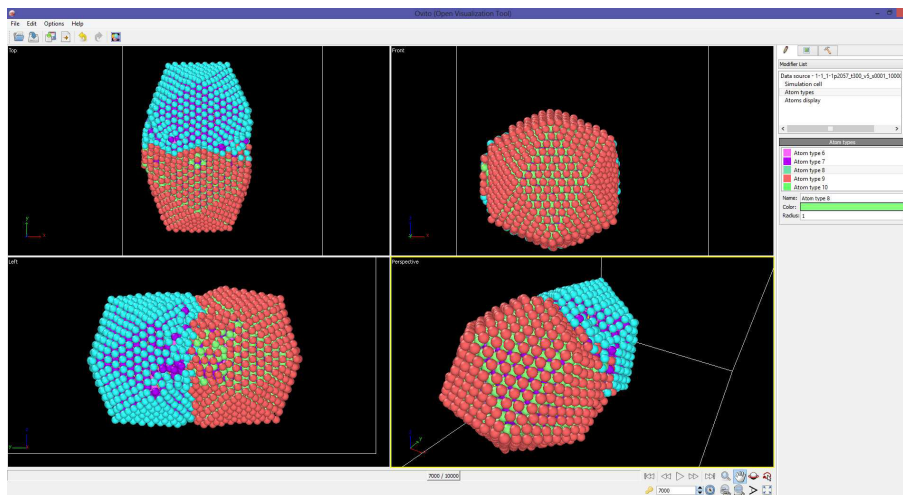


Figura 5.28: Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fijo en la simulación con los átomos de distinto color

Una herramienta muy útil para visualizar los átomos es el desaparecer los átomos según su posición. De esta forma se pueden obtener cortes de las nanopartículas de forma que se pueda ver la configuración de sus átomos interiores. En la figura (5.29) se ve un corte vertical justo a la mitad de la nanopartícula, lo que permite ver sus capas. Cabe aclarar que la información que indica a que capa pertenece cada átomo, proviene del archivo de trayectorias y no es un calculo de OVITO.

Ahora se hablará de las herramientas de análisis que tiene OVITO. Estas herramientas son básicamente de análisis estructural. OVITO no puede calcular, fuerzas, tensiones, potenciales, velocidades, ni predecir posiciones de los átomos. En otras palabras, no puede realizar ningún cálculo propio de dinámica molecular. Sin embargo, puede calcular desplazamientos entre dos momentos de un mismo átomo, puede utilizar CNA o el método Ackland para identificar empaquetamiento atómico y puede calcular, cuales átomos estarán enlazados, en base a su distancia.

Una gran ventaja que tiene hacer un análisis con OVITO es que se puede reescribir el archivo de trayectorias con la nueva información calculada, incluyendo la eliminación de átomos y los cortes hechos.

Para ilustrar la capacidad de análisis de OVITO se muestra en la figura (5.30) los tipos de empaquetamiento de una nanoestructura dada calculados por medio de CNA y en la figura (5.31) se muestra la misma nanoestructura coloreada según el análisis Ackland.

Se puede ver con claridad que el método Ackland asigna empaquetamiento a ciertos átomos que

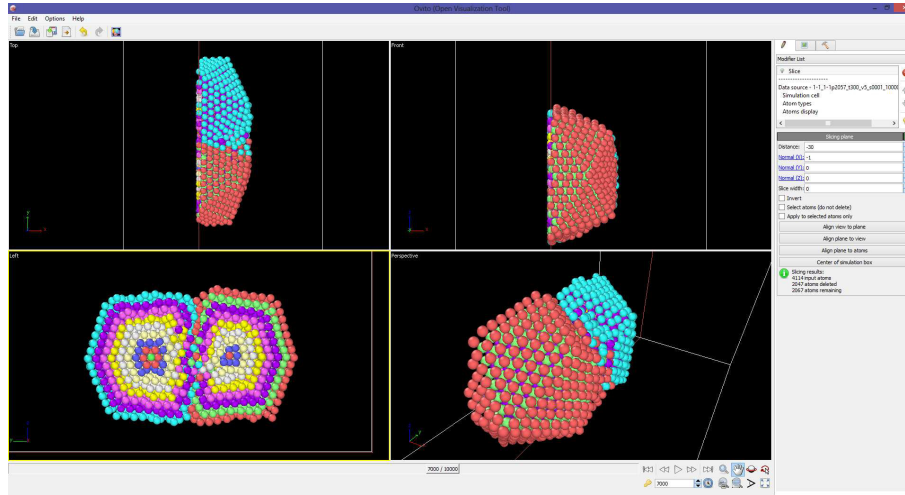


Figura 5.29: Cuatro vistas simultaneas de un tiempo fino en la simulación con los átomos de distinto color con un corte vertical

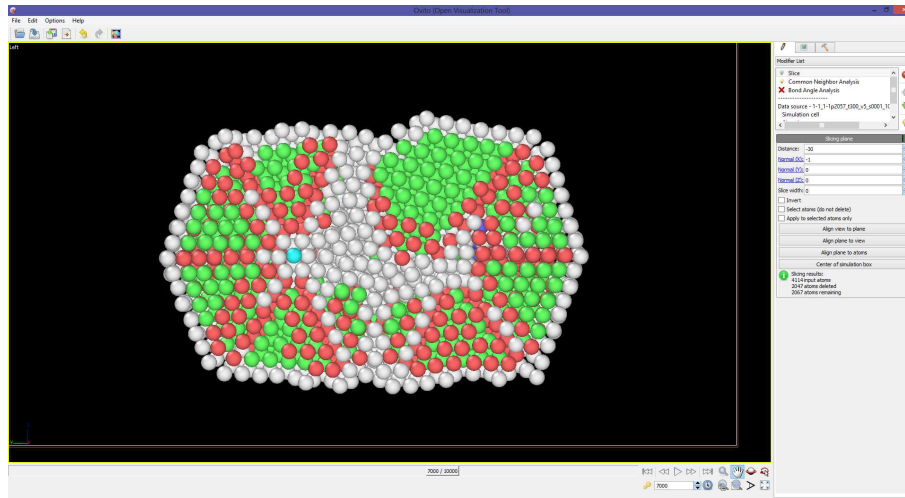


Figura 5.30: Corte transversal de una nanopartícula coloreada según su empaquetamiento calculado con CNA. Los átomos verdes son FCC, los átomos rojos son HCP, los átomos morados son BCC, los átomos celestes son ICO y los átomos blancos no tienen una empaquetamiento asignado

CNA no puede asignar. También se puede ver que la mayoría de las asignaciones hechas por CNA son las mismas hechas por el método Ackland. Debido a esto se utilizará en esta tesis el método Ackland para analizar zonas con mucho desorden y se intente buscar un patrón en el caos, y se utilizara CNA cuando se quiera analizar regiones con baja perturbación.

El software OVITO, no es capaz de generar imágenes que puedan ser vistas desde otros programas, como pueden ser imágenes JPG, EPS, BMP o GIF. Sin embargo puede generar archivos de

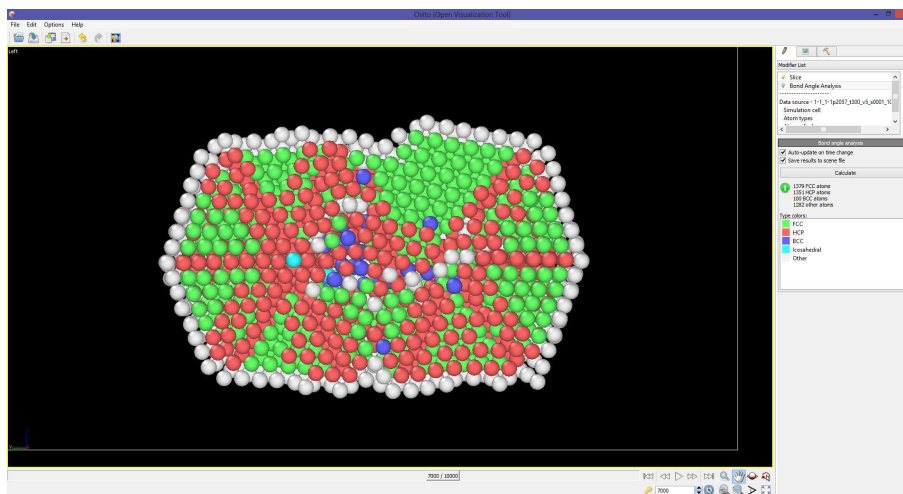


Figura 5.31: Corte transversal de una nanopartícula coloreada según su empaquetamiento calculado con el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los átomos rojos son HCP, los átomos morados son BCC, los átomos celestes son ICO y los átomos blancos no tienen una empaquetamiento asignado

salida que sean compatibles con el paquete POV-RAY, que a su vez puede convertir estos archivos en imágenes en algún formato para compartir, como los mencionados anteriormente.

De igual forma, OVITO es incapaz de generar animaciones en algún formato que se puede compartir como AVI, MPG o MOV, por lo que si se quiere mostrar una animación con las herramientas de OVITO, hay que generar una serie de imágenes independientes y unirlos con algún paquete de edición de video. Otra opción es tomar una captura de la pantalla mientras OVITO va haciendo la animación en su propio visualizador.

Para esta tesis, todas las imágenes que muestran visualización de los átomos se generaron a partir de archivos exportados por OVITO y procesados con POV-Ray, a partir de los archivos de trayectoria que generó la dinámica molecular en LAMMPS.

Capítulo 6

Propiedades físicas de la plata

La plata es el elemento 47 de la tabla periódica y es considerado un metal noble o de transición, esto quiere decir que puede formar cationes y que puede ser estable por si misma sin requerir la presencia de otros elementos. Su masa atómica es de $107.87(uma)$ y tiene un radio medio de aproximadamente 1.44\AA .

La plata tiene dos isótopos estables con casi la misma proporción en la naturaleza: el Ag-107 y el Ag-109. Para finalidad de esta tesis, se consideró un sólo tipo de átomo de plata con su peso promedio, debido a que no existe evidencia que los distintos isótopos generen distintas condiciones físicoquímicas en las nanopartículas de plata.

Gracias a sus propiedades en bulto, de las que se hablara en una sección más adelante, la plata ha sido utilizada en diversas aplicaciones industriales, tanto en aleaciones como de forma de plata pura. Debido a esto y a su abundancia de forma natural, la plata ha sido uno de los elementos más estudiados en el contexto de la nanotecnología, encontrando aplicaciones y propiedades interesantes para las nanopartículas de plata pura^{64,65}, así como para las nanopartículas de aleaciones que contienen plata⁶⁶⁻⁶⁸.

6.1. Propiedades de la plata en bulto

Se considera que la plata esta en bulto cuando desde un átomo dado se puede considerar que existen una cantidad infinita de átomos de plata en todas direcciones de forma periódica, siendo esto una buena aproximación de la realidad a nivel atómico. En otras palabras, en un elemento en bulto los efectos de los átomos de superficie pueden ser ignorados pues son una proporción insignificante de la cantidad de átomos en total.

Usualmente se considera que algún elemento esta en bulto cuando se tiene el número de Avogadro de átomos de este elemento (6.022×10^{23}). Para el caso de la plata esto sucede cuando se tiene $107(gr)$ de plata pura, aunque las propiedades de bulto pueden aparecer aún con cantidades mucho menores

del elemento.

Una excepción es cuando la plata está en forma de laminas muy delgadas con pocos átomos de grosor. En estos casos, no se puede tomar las propiedades que se tenga en esta forma como las propiedades en bulto, independientemente de la cantidad de átomos que se tenga en la lamina, pues la proporción de átomos de superficie contra átomos totales no es insignificante.

Todas las propiedades de la plata en bulto que se describirán a continuación son consideradas a una temperatura ambiente de aproximadamente $300(K)$ a una presión de 1 atmósfera, salvo que se indique lo contrario. La plata en bulto presenta una empaquetamiento FCC con un parámetro de red de aproximadamente 4.07 \AA .

6.1.1. Propiedades mecánicas

La plata es un elemento sólido con una densidad de $10.49(gcm^{-3})$. Tiene un módulo de elasticidad de $83(GPa)$, un modulo de rigidez de $30(GPa)$, un modulo de compresibilidad de $100(GPa)$ y una dureza Vickers de $251(MPa)$. Estas propiedades pueden entenderse como de un elemento muy dúctil y maleable. En otras palabras, se requiere de muy poco trabajo para moldear un bloque de plata pura en laminas, alambres o dividirlo en bloques más pequeños.

Las propiedades mecánicas de la plata en bulto, son importantes en creación de nanopartículas por medios físicos, pues permiten pulverizar el material con energías relativamente bajas.

6.1.2. Propiedades termodinámicas

La conductividad térmica de la plata es de $429(Wm^{-1}K^{-1})$ y su difusión térmica es de $174(mm^2s^{-1})$. Esto quiere decir que conduce el calor de forma muy rápida y eficiente.

El punto de fusión de la plata es de $1234.93K$, el punto de ebullición es de $2435K$ y la capacidad térmica de la plata es $25.35(Jmol^{-1}K^{-1})$. Esto puede interpretarse como que la plata puede absorber mucha energía en forma de calor y que es necesaria mucha energía para derretir un pedazo de plata pura.

Estas propiedades también son importantes al momento de crear las nanopartículas de plata por medios físicos, debido a que la energía con la que se busca pulverizar a la plata, no debe de derretirla en el proceso.

6.1.3. Propiedades electro-ópticas

La plata es un elemento diamagnético, esto quiere decir que siente una fuerza de repulsión en la presencia de campos magnéticos. La plata es muy buena conductor de electricidad con una resistencia eléctrica de $15.87(n\Omega m)$ la cual es la conductividad eléctrica más alta de todos los metales puros.

En bulto la plata es opaca y refleja todas las frecuencias del espectro visible de forma casi uniforme. Es debido a esta propiedad que la plata se puede utilizar para espejos y sensores de luz.

Sin embargo la plata tiene un pico de absorción en el ultravioleta alrededor de la longitud de onda de 400(nm) es decir 3.1(eV) . Después de este punto el índice de reflexión es muy bajo como se muestra en la figura (6.1)¹. Esto se debe principalmente a la energía de los electrones de las últimas capas.

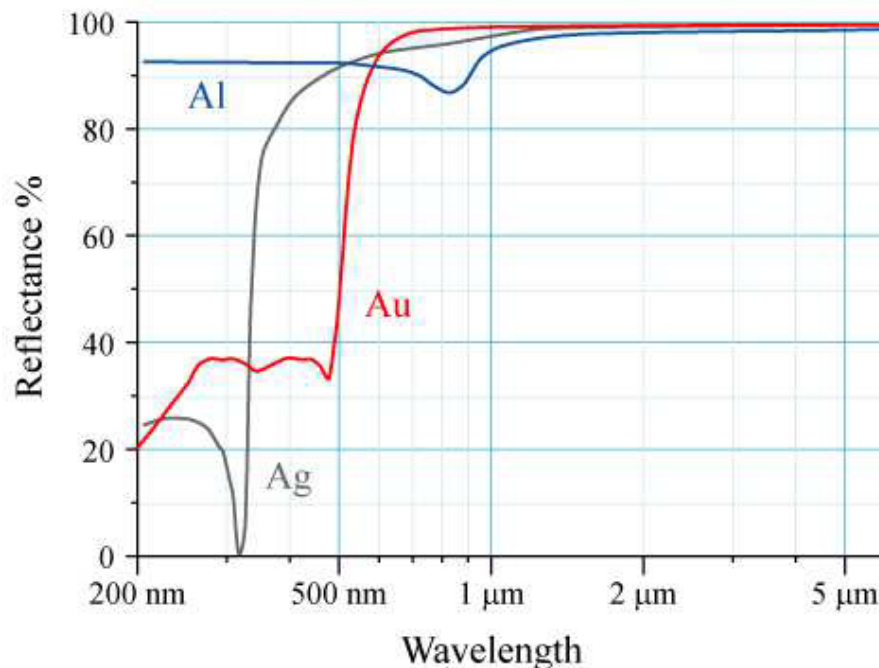


Figura 6.1: Porcentaje de reflexión de la plata vs. energía del haz de luz, comparado contra el oro y el aluminio. Imagen tomada de *Handbook of Optics vol. 2*¹

6.2. Propiedades de la plata en nanopartículas

Las propiedades físicas de las nanopartículas de plata dependen en gran medida del tamaño y de la estructura geométrica de dichas nanopartículas⁶⁹. En esta sección se hablará de las propiedades más importantes que corresponden a nanopartículas de entre 4(nm) y 8(nm) de diámetro que serán el objeto de estudio de esta tesis.

Todas las propiedades física aquí descritas deben de ser tomadas como aproximaciones, pues en estos tamaños, dichas propiedades pueden variar de mucho al mover o remover unos pocos átomos de la nanopartícula original.

6.2.1. Propiedades mecánicas

La densidad de una nanopartícula de plata es menor a $10.49\text{(gcm}^{-3}\text{)}$, que es su densidad en bulto, esto debido a que los átomos de superficie tienden a tener mayor distancia de separación

entre sus vecinos y dichos átomos son un porcentaje considerable del total del material. La densidad específica de cada nanopartícula dependerá de la cantidad de átomos total y de su forma. En todo caso se puede decir de manera general que entre más átomos tenga una nanopartícula, mayor será su densidad, tendiendo a la cantidad antes señalada.

El resto de las propiedades mecánicas de una nanopartícula, tales como dureza, maleabilidad, etc. son difíciles y en algunos casos imposible de determinar, dado que muchos de estos valores solo tienen sentido en materiales en bulto. En todo caso dichas propiedades varían enormemente al cambiar la cantidad de átomos o la distribución de los mismos.

Una propiedad mecánica importante y medible en una nanopartícula es la respuesta a las frecuencias de vibración mecánicas. Dichas respuestas son conocidas como plasmones. A pesar de ser vibraciones mecánicas, éstas son producidas por ondas electromagnéticas, por esa razón explican a detalle en la subsección (6.2.2).

6.2.2. Propiedades electro-ópticas

Las frecuencias de absorción de las nanopartículas depende principalmente del tamaño de las mismas. Para nanopartículas con forma esférica, icosaedral, cubica, dodecahedral, etc. la respuesta a la frecuencia electromagnética será prácticamente la misma⁷⁰ si tiene el mismo diámetro aproximado. El pico de la frecuencia de absorción se encuentra en los $400(nm)$ de longitud de onda, para partículas que van de los $5(nm)$ a los $30(nm)$ de diámetro. Este pico de absorción se va corriendo hacia la derecha y comienza a tener menor intensidad conforme comienza aumentar el diámetro de las nanopartículas, llegando a aproximadamente $450(nm)$ para partículas de $60(nm)$ de diámetro y $520(nm)$ para nanopartículas de $100(nm)$, tal como se muestra en la figura ().

Las propiedades electro-ópticas de las nanopartículas se ven afectadas también por el tipo de caras que posee. Los picos de absorción tendrán el mismo perfil independientemente del tipo de caras que se tenga en la nanopartícula, pero si la onda electromagnética es perpendicular a alguna cara, el pico de absorción tendrá mayor intensidad. Esto depende también del tipo de cara sobre lo que esté orientada la nanopartícula, siendo la cara (111) la que da el pico de mayor intensidad, seguida de la cara (200) y (220)^{70,71}.

Es debido a estas propiedades, que las nanopartículas que buscan tener aplicación en sensores ópticos, celdas solares o pintura, se busca que sean icosaedros que solo posean caras (111) y cuyos espectros de absorción sean lo más grande posible.

6.2.3. Propiedades termodinámicas

Las propiedades termodinámicas de las nanopartículas de plata están estrechamente relacionadas con su superficie^{??}. Como se ha mencionado anteriormente, la proporción entre átomos de superficie y átomos internos en una nanopartícula es significativa. Los átomos de superficie tienen menor energía de enlace por lo que pueden ser desplazados con mayor facilidad. Esto tiene como

consecuencia que las nanopartículas puedan transmitir energía térmica de manera más eficiente.

Esta característica también tiene como consecuencia que el punto de fusión sea más bajo de $1200K$. La temperatura exacta de ebullición de cada nanopartícula depende de su tamaño⁷² y de las superficies que aparecen en las caras de la misma⁷³. En todo caso el tener caras con superficie (111) son las ideales para transmitir mejor el calor y para tener el punto de ebullición lo más bajo posible.

6.2.4. Propiedades en organismos biológicos

Una de las características de las nanopartículas de plata a la que se le ha dado mayor aplicación, es a su interacción con entes biológicos, especialmente virus^{6,74} y bacterias^{7,69}. En estos trabajos se ha encontrado que las caras (111) son las que hacen que las nanopartículas tengan mayor interacción con los virus y bacterias.

En experimentos realizados⁷ se ha visto que las nanopartículas icosaedrales son las que tiene mayor frecuencia de absorción en bacterias Gram negativas. La segunda mayor frecuencia es Decaedros y luego cuboctaedros. La característica de estas figuras en nanopartículas son sus caras (111) y sus geometrías compactas. En este mismo estudio se vio que las nanopartículas que más eran absorbidas por las bacterias tenían un tamaño de entre $3(nm)$ y $4(nm)$. Con esto se puede concluir que las nanopartículas con mejores propiedades bactericidas son las que tienen caras con planos (111) y rondan los $5(nm)$ de tamaño.

6.3. Estructura de una nanopartícula de plata

Ahora se hablara de la estructura que tiene una nanopartícula de plata icosaedral de 2057 átomos, las cuales son las nanopartículas base que se usaron para la realización de esta tesis. El icosaedro es un poliedro con 20 caras triangulares, 30 aristas y 12 vértices. Todas las caras son iguales y están formadas por triángulos equiláteros. El radio interno de un icosaedro, es decir, el que indica la distancia del centro al punto medio de cualquiera de las caras, es de aproximadamente $0.7558a$, donde a es el tamaño de su arista. El radio externo del icosaedro, que es la distancia entre el centro del mismo y cualquiera de los vertices es de aproximadamente $0.9511a$. Esto quiere decir que hay una diferencia ligeramente mayor a un 20 % entre el punto de la superficie más cercano y el más lejano al centro.

En una nanopartícula de 2057 átomos con forma de icosaedro todos los átomos están empaquetados de una forma compacta. Hay 700 átomos que tienen un empaquetamiento FCC. Estos átomos se reparten en 20 pirámides de 35 átomos cada una. Estas pirámides apuntan todas hacia el centro de la nanopartícula y tienen su base paralela a cada una de las caras del icosaedro tal cual se muestra en la figura (6.2).

Entre las pirámides de átomos FCC están átomos con un empaquetamiento, que es detectado por

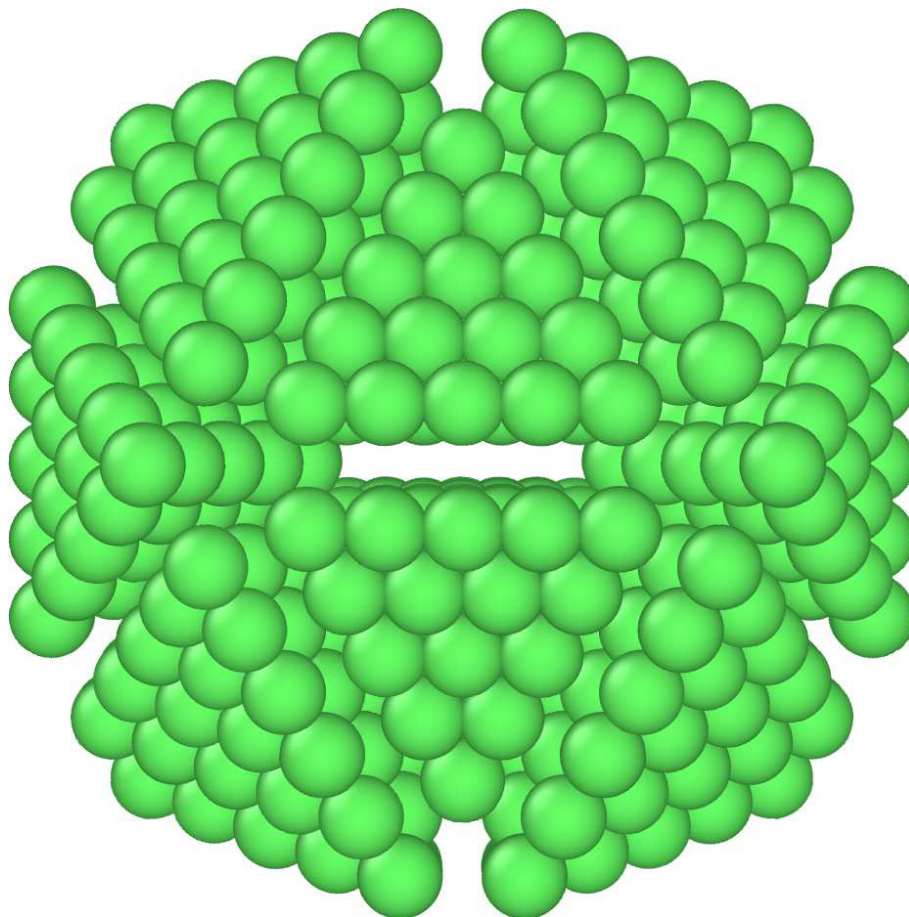


Figura 6.2: Localización de los átomos FCC en una nanopartícula de 2057 átomos.

el método Ackland como HCP. Sin embargo no se puede hablar de un empaquetamiento determinado si solo hay un plano de este. Como ya se mencionó en el capítulo (5) si se tiene un plano HCP y otro FCC, por si mismos son indistinguibles y dependen de la relación con los otros planos para fijar su empaquetamiento. Los planos con estas características que aparecen en las nanopartículas son conocidos como planos gemelos y se forman al tener un empaquetamiento FCC con un plano que se desplaza. Estos planos suelen aparecer en el área de contacto entre dos empaquetamientos FCC que tienen sus celadas unitarias en direcciones no compatibles.

Estos planos gemelos son los que dan la estructura a la nanopartícula y son los actores fundamentales en la evolución de la coalescencia entre las mismas, tal cual se verá en el capítulo (10). En la figura (6.3) se puede apreciar los planos gemelos que hay dentro de la nanopartícula.

En la figura (6.4) se ven los dos tipos de átomos a la vez. En esta figura se puede apreciar con claridad que los átomos HCP, es decir los planos gemelos, forman una pared que divide las zonas con empaquetamiento FCC.

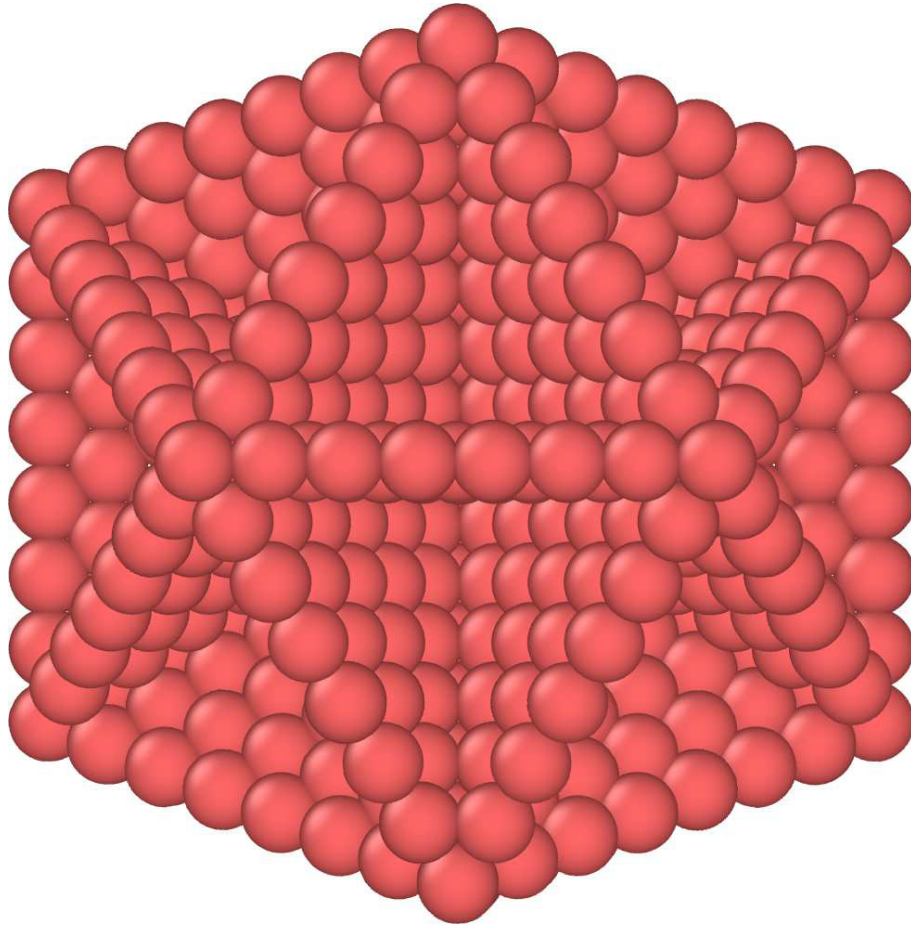


Figura 6.3: Localización de los átomos HCP en una nanopartícula de 2057 átomos. Estas estructuras son conocidas como planos gemelos.

En medio de la nanopartícula, que es en donde convergen los planos gemelos, hay un solo átomo que el método Ackland lo detecta como empaquetado de forma icosaedral. Este átomo se define como el centro real de la nanopartícula. Esta definición será útil más adelante, cuando el choque entre nanopartículas primitivas provoque

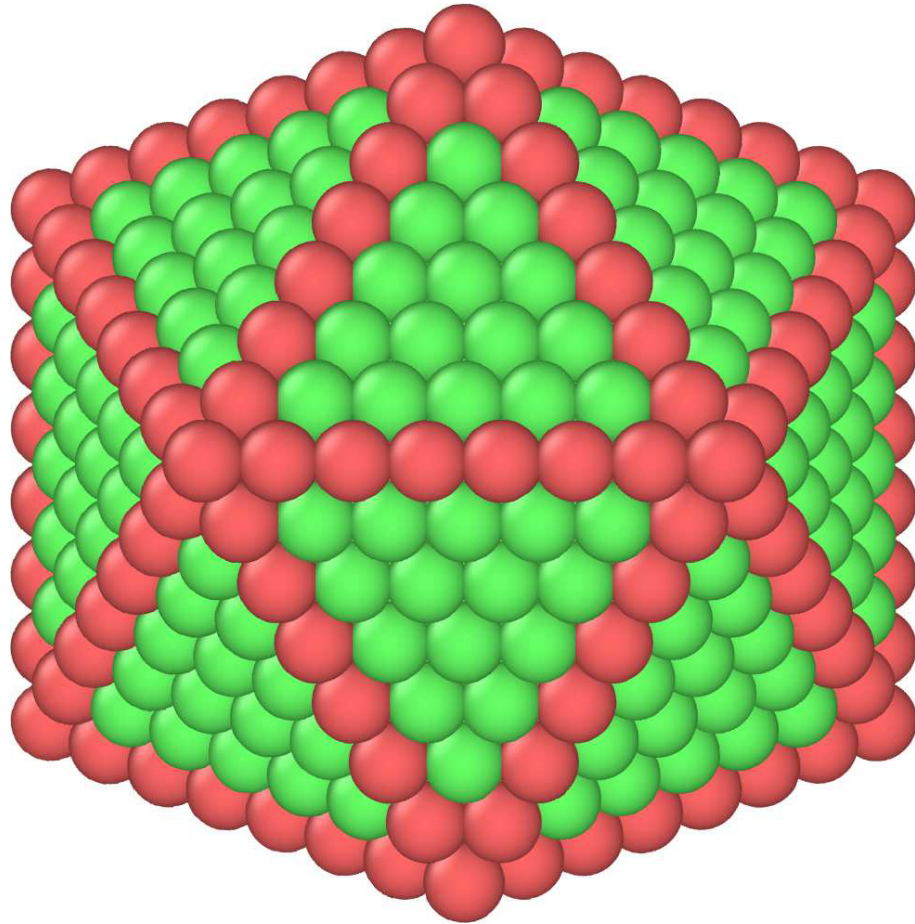


Figura 6.4: Localización de los átomos FCC y HCP en una nanopartícula de 2057 átomos.

Capítulo 7

Termalización y alineación

Para realizar la simulación de la coalescencia, lo primero que se debe de hacer es generar las condiciones iniciales del sistema, de tal forma que al hacer la dinámica molecular sucedan las cosas cómo se esperan y se generen datos que puedan ser interpretados con facilidad. Para conseguir esto los archivos de entrada deben de tener asignadas las posiciones y las velocidades de con las condiciones iniciales ideales.

Es la finalidad de esta tesis el hacer una análisis estadístico de la coalescencia de nanopartículas a distintas velocidades y con distintas orientaciones, por lo mismo, un aspecto clave es tener las posiciones y las orientaciones adecuadas desde un inicio. En este capítulo se describirá y analizará, cual fue el proceso para termalizar y orientar las nanopartículas, así como la forma en que se les asignaron las velocidades correspondientes.

Como se mencionó en la sección (6.3), las nanopartículas de plata con las que se van a trabajar son partículas icosaedrales de 2057 átomos. La posición de los átomos en una partícula icosaedral es bien conocida⁷⁵ para un número N de capas, por lo que se toma una estructura atómica icosaedral de 2057 átomos con el parámetro de red de la plata que es 4.090\AA como la nanopartícula básica, y sobre de esta se realizan todas las modificaciones correspondientes.

7.1. Metodología de la termalización

El primer paso para tener una nanopartícula que pueda arrojar buenos resultados es el termalizarla a la temperatura en que el fenómeno físico sucede. La simulación debe de representar la realidad física de la manera más fiel posible, por lo tanto los átomos deben de tener una velocidad y posición que concuerde con las características energéticas de lo observado. La posición de los átomos en una nanopartícula icosaedral ideal, es la posición que tendrían en una temperatura cerca a $0K$. Sin embargo la síntesis de nanopartículas de plata por medio de gases como el que se está simulando, se realiza a temperatura ambiente²⁶ de aproximadamente $300K$, por lo que se debe asignar estas

características a la nanopartícula.

El método para asignar las posiciones y velocidades correspondientes de cada átomo, es el de utilizar el termostato Nose-Hoover que esta integrado a LAMMPS. Para esto se dan las posiciones iniciales de una nanopartícula ideal de 2057 átomos de plata, esto es, con todos los átomos en total reposo y es su posición de equilibrio. A partir de esta configuración se corre el proceso de dinámica molecular NVT con temperatura de $300K$ durante $0.25(ns)$ que equivale a 250,000 pasos, con la instrucción:

```
fix 1 all nvt temp 300.0 300.0 10.0
```

Esto provoca que la temperatura de la nanopartícula suba rápidamente y se estabilice alrededor de $0.025(ns)$ esto es 25,000 pasos. La evolución de la temperatura se puede ver en la figura (7.1).

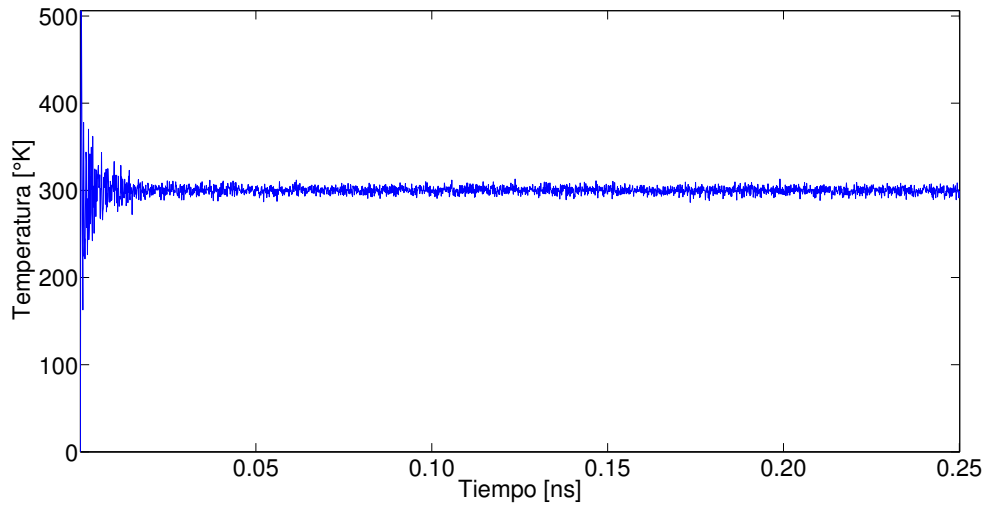


Figura 7.1: Temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos en el régimen NVT de $0(K)$ a $300(K)$

Una vez finalizada la termalización, se hace un proceso de dinámica molecular NVE, esto es, con energía constante durante $0.1(ns)$, es decir 100,000 pasos. Esto se hace para comprobar la estabilidad de la temperatura y la energía total de la partícula termalizada. La evolución de la temperatura esta en la figura (7.2). Se puede apreciar con claridad que la temperatura es prácticamente constante. Al revisar los cambios de la energía total estos fueron en el orden de $\sim 10^{-7}(eV)$ por lo que se puede decir que la partícula termalizada es estable.

Este proceso se repite varias veces de forma que se tengan 12 partículas termalizadas de manera estable y cuyas velocidades sean distintas. La razón de hacer esto es el hecho de que si se unen dos

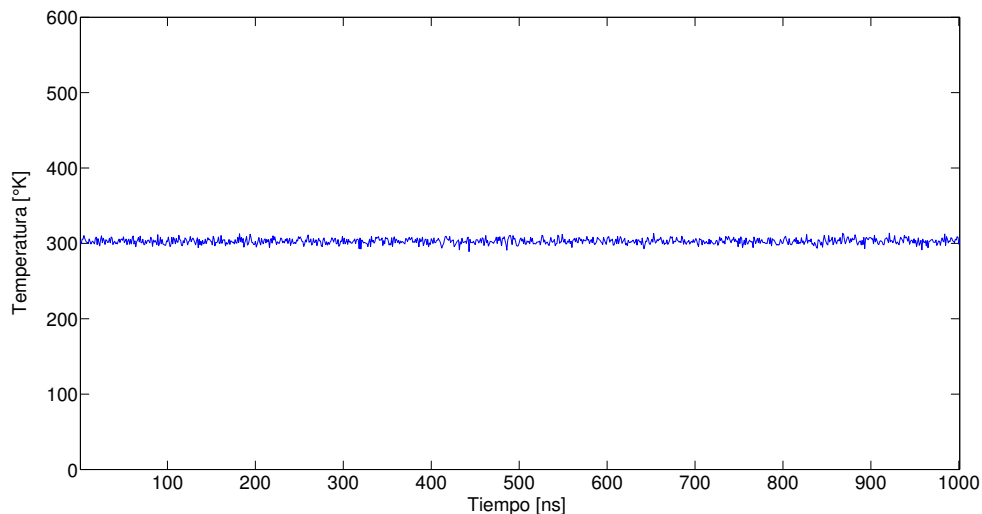


Figura 7.2: Temperatura de una nanopartícula de 2057 átomos en el régimen NVE después de termalizada

partículas idénticas en sus velocidades, puede existir fenómenos de resonancia que no suceden en la realidad.

7.2. Metodología para la orientación y alineación

Una vez termalizada las nanopartículas con las que se va a trabajar, el siguiente paso es orientarlas y alinearlas de forma que el choque sea de la forma deseada. En el capítulo (8) se hablará de las combinaciones de orientaciones que requieren que las nanopartículas estén orientadas en el eje del choque con la cara, la arista, el vértice y una orientación aleatoria que sea lo más diferente a las otras tres orientaciones mencionadas.

La nanopartícula con la que se trabaja originalmente es un icosaedro alineado de forma tal que dos de sus vértices coinciden con el eje vertical como se muestra en la figura (7.3).

Esta figura debe ser girada de manera que queden las 4 orientaciones a utilizar durante esta tesis. La primera debe ser una orientación que haga que el choque sea directamente con una de las caras, la segunda orientación debe hacerse para que el choque se produzca en alguna de las aristas, la tercera orientación debe provocar que el primer punto de impacto sea un vértice y finalmente se hará una orientación aleatoria, procurando que no coincida el punto de impacto con los de las otras tres orientaciones.

Todas las rotaciones, traslados y alineamientos fueron realizados con MATLAB, dando de entrada la configuración de la nanopartícula termalizada y utilizando las herramientas propias de este

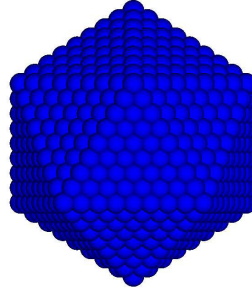


Figura 7.3: Nanopartícula de 2057 átomos con la orientación original

paquete computacional, para hacer las manipulaciones correspondientes. Para conseguir la orientación en la que el impacto se realice en alguna de las caras, hay que rotar la nanopartícula 90° con el eje de rotación en el eje vertical. Esto consigue que una de las caras quede en el lado del impacto, sin embargo las caras del icosaedro no son completamente verticales por lo que hay que girar aproximadamente 11° en un eje horizontal que sea perpendicular a la dirección del impacto, quedando la nanopartícula como se muestra en la figura (7.4).

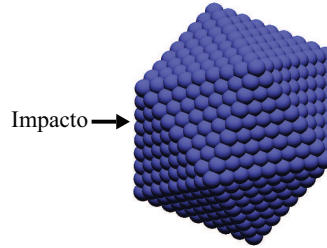


Figura 7.4: Nanopartícula de 2057 átomos con la cara hacia el impacto

Para obtener la nanopartícula con la arista orientada hacia la dirección de impacto primero se debe girar 90° sobre el eje vertical, de la misma forma que se hizo para orientar la cara hacia el impacto. Después se hace un giro de 58° sobre el eje horizontal que es perpendicular a la dirección del impacto. Esto consigue que la nanopartícula quede como se muestra en la figura (7.5).

Para obtener la nanopartícula con el vértice apuntando hacia la dirección de impacto, lo único que hay que hacer es girarla 90° en el eje perpendicular a la dirección de impacto. Esto se muestra en la figura (7.6).

Finalmente se hace una partícula con una orientación aleatoria que no coincida con ninguna de las otras tres orientaciones, para esto se rota de manera aleatoria uniforme en dos ejes perpendiculares cualquiera a la nanopartícula. Al hacer esto se verifica con un visualizador por medio de

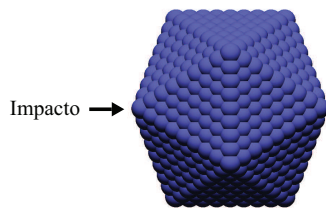


Figura 7.5: Nanopartícula de 2057 átomos con la arista hacia el impacto

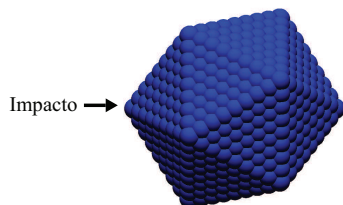


Figura 7.6: Nanopartícula de 2057 átomos con el vértice hacia el impacto

observación que la orientación final no sea ninguna de las otras y en caso de serla se vuelve a rotar aleatoriamente hasta que se obtenga una orientación satisfactoria.

Al tener las nanopartículas en la orientación deseada se tiene la ventaja, debido a la simetría del icosaedro, de utilizar la misma orientación, tanto para la nanopartícula a la derecha, como a la izquierda del choque.

El otro aspecto que debe tomarse en cuenta al momento de generar los archivos de entrada es el hecho de que las nanopartículas tengan los centros de gravedad alineados en el eje de impacto. En caso que el centro de gravedad de alguna nanopartícula se encuentre fuera de este eje, al momento del choque existirá un momentum angular que hará girar a la nanopartícula formada en la coalescencia. En caso de que pase esto, se tentará dificultad al momento de analizar las temperaturas, las velocidades y aceleraciones de cada átomo, por lo que es conveniente que no exista este momentum angular.

Para conseguir que los centros se alineen a el eje de impacto, se obtiene el centro gravitatorio de la nanopartícula y se desplaza de forma que quede en el eje determinado. Obtener el centro gravitatorio de la nanopartícula es relativamente fácil, pues está conformada de átomos con características de masa idéntica, por lo que el centro geométrico, esto es, el promedio de todas las posiciones de los átomos, es también el centro gravitatorio.

Una vez que las dos nanopartículas estén alineadas, se deben recorrer de tal manera que quede una distancia entre ambas. Esta distancia es de aproximadamente $2/3$ del radio de nanopartícula para los choques que tienen velocidad inicial distinta de cero. Esto es para dar oportunidad que la

simulación obtenga datos de las nanopartículas antes del impacto.

Para las configuraciones en que la velocidad inicial es cero, se ajusta en cada caso la distancia entre las nanopartículas para provocar el impacto en la menor cantidad de pasos posibles. Este ajuste se realiza a través de prueba y error.

7.3. Modificación de velocidades

Cuando se tienen las nanopartículas termalizada a la temperatura deseada y con la posición y orientación adecuadas, se les debe de asignar una velocidad inicial de forma que el impacto sea a la velocidad deseada, pero se mantengan las propiedades termodinámicas de las mismas. Para lograr esto se debe de entender como LAMMPS calcula la temperatura de una nanopartícula, este cálculo está hecho por la ecuación (7.1), en donde E_K es, obviamente, la energía cinética, N es la cantidad de átomos y k es la constante de Boltzmann.

$$T = \frac{2E_K}{3Nk} \quad (7.1)$$

El hecho de medir la velocidad en función de la energía cinética, hace que si el centro de masas tiene una velocidad, es decir, que si la nanopartícula se este moviendo como un todo, esta velocidad sea tomada en cuenta en el cálculo de la temperatura. Esto provoca que una partícula termalizada a una temperatura fija pero con una velocidad en su centro de masas, registre una temperatura mayor a la que tiene si se toma su centro de masa como referencia. Para la finalidad de esta tesis esto tiene relevancia únicamente en el trayecto entre su posición inicial y el momento del impacto, pues después del mismo, la velocidad del centro de masas deberá ser cero.

Es importante saber que al momento de realizar la termalización la velocidad promedio de la nanopartícula puede ser distinta de cero, esto es, al asignar velocidades arbitrarias la suma total de las velocidades puede hacer que el centro de masa de la nanopartícula tenga una velocidad. Al ser 2057 átomos con velocidades asignadas por métodos estocásticos, se espera que el promedio de estas velocidades sea muy cercano a cero, sin embargo, si no se asegura que sea completamente cero, se pueden tener problemas para realizar los impactos de manera correcta y para calcular las propiedades termodinámicas de la nanopartícula final. Para asegurar que las velocidades tengan una media de cero, se suman las velocidades de todos los átomos y el promedio de las mismas se le resta a todas, en otras palabras, se resta la velocidad del centro de masa a cada uno de los átomos. Al realizar esto la dinámica molecular debe mantenerse con las mismas propiedades dinámicas y la temperatura de la nanopartícula debe de disminuir. Al realizar este proceso se vio que la disminución de la temperatura era tan pequeña que estaba dentro del margen de ruido natural, por lo que se decidió no volver a termalizar la partícula.

Para configurar las colisiones que sucederán a velocidad inicial cero, es decir, únicamente por la atracción de las dos nanopartículas, se utilizan las nanopartículas termalizadas, alineadas, con la

orientación deseada y con la velocidad ajustada para que los centros de masa estén completamente quietos. Para realizar las configuraciones que tengan una velocidad inicial distinta de cero, se toman las nanopartículas termalizadas, alineadas y con la orientación deseada, y en el momento de ajustar la velocidad, se remueve la velocidad del centro de masa existente por la termalización y se le suma a todos los átomos la velocidad deseada para provocar el impacto de la manera deseada. Como ya se ha mencionado, esto provoca que las nanopartículas registren una temperatura más alta que la asignada en la termalización y esto deberá ser recordado en el momento de hacer los análisis posteriores.

Capítulo 8

Metodología

En esta capítulo se describirá cuales fueron la metodología que se siguió para realizar las simulaciones, así como para analizar los datos. Aquí se incluirán los protocolos de trabajo y los procedimientos técnicos realizados.

En la metodología se busco que se respetarán lo más posible las condiciones físicas del fenómeno y que se pudieran obtener y analizar datos de manera cualitativa, pero sobre todo de manera cuantitativa. La metodología que se describirá a continuación fue utilizada en todos los casos aquí mencionados.

8.1. Orientaciones y velocidades propuestas

El primer paso fue proponer un modelo que permitiera analizar la coalescencia de nanopartículas de una forma eficiente y a la vez amplia. Buscando satisfacer estas dos características se propuso realizar una simulación de choques de nanopartículas en distintas orientaciones y a distintas velocidades.

Para definir las orientaciones con las que se trabajaría, se busco cubrir la mayor variedad de situaciones físicas posibles de una forma efectiva. Al observar la geometría de la nanopartícula propuesta se ve que tiene tres orientaciones muy definidas: las caras, las aristas y los vertices. Por lo tanto se propuso un modelo en donde los choques fueran todas las combinaciones posibles que pudieran existir con las orientaciones descritas. Es decir, se propuso hacer los choques de forma que el contacto entre las dos nanopartículas se diera cara contra cara, cara contra vértice, cara contra arista, vértice contra vértice, vértice contra arista y arista contra arista. A fin de incluir un estado intermedio se propuso rotar la nanopartícula de una forma aleatoria de forma tal que fuera distintas a las orientaciones anteriores. Ya con esta orientación al azar se tienen las siguientes 10 combinaciones de choques:

1. Vértice-Vértice
2. Vértice-Cara
3. Vértice-Arista
4. Vértice-Azar
5. Cara-Cara
6. Cara-Arista
7. Cara-Azar
8. Arista-Arista
9. Arista-Azar
10. Azar-Azar

En estos choques las caras estaban alineadas de forma que la mayor área de contacto sucedía en el momento del choque. El choque de los vértices entre si, se dio de forma tal que la orientación de los vértices era paralela entre si por lo que el primer contacto se daba en toda la longitud de un vértice contra toda la longitud del otro.

Estas orientaciones pudieron ser colocadas de forma diferente, por ejemplo al poner los vertices de forma perpendicular entre ellos, sin embargo se consideró que las combinaciones propuestas daban un panorama lo suficientemente extenso de todas las orientaciones posibles.

Ahora, para definir la velocidad, se sabía que la velocidad máxima en una cámara de gas inerte es de $500(m/s)$ ²⁶ por lo que se propusieron las velocidades de $0(m/s)$, $100(m/s)$, $300(m/s)$ y $500(m/s)$. Estas velocidades fueron propuestas con la finalidad de tener un espectro amplio de las posibles velocidades y buscar patrones en estos casos que nos pudieran guiar a proponer otras velocidades.

Dado que la posición inicial de las partículas define la dinámica molecular, se decidió hacer cada una de las combinaciones 3 veces con partículas distintas a fin de evitar que se diera un resultado atípico debido a condiciones iniciales especiales en algún caso. Por lo tanto se realizaron un total de 120 simulaciones de coalescencia con distinta orientación, velocidad y características iniciales de las nanopartículas

Cabe aclarar que estas configuraciones son consideradas iniciales y en base a los resultados encontrados se podía agregar distinta orientación, velocidad o características iniciales de las nanopartículas.

8.2. Generación de las nanopartículas

Una vez definido el modelo a utilizar, el siguiente paso es generar las nanopartículas que correspondan a dicho modelo. En el capítulo (7) se habla sobre como se generaron las nanopartículas a utilizar en las corridas. El resumen del procedimiento de generación es el siguiente:

1. Se obtiene de una base de datos las posiciones de los 2057 átomos que forman un icosaedro de 8 capas.
2. Se multiplican las posiciones por un factor que haga coincidir el parámetro de red de la plata con el parámetro de red de la nanopartícula.
3. La nanopartícula se alinea de forma que en el eje del choque (eje y) tenga alguna de las orientaciones propuestas.
4. Se ajusta la posición de la nanopartícula para asegurar que el centro de masas se encuentre en un eje determinado.
5. Se termaliza la partícula a $300K$ utilizando el termostato Nose-Hoover de LAMMPS. Esto se realiza tres veces con distinta semilla para generar tres juegos de nanopartículas con las mismas características térmicas, pero distintas posiciones y velocidades.
6. Con cada una de las nanopartículas generadas se hace una corrida NVE y se comprueba que tienen una temperatura estable de $300K$
7. A cada nanopartícula se le saca una copia espejo con el centro de masas desplazado sobre el eje de choque (eje y).
8. A cada nanopartícula, incluyendo las copias espejo, se le sacan 4 copias y se le suman velocidades $0(m/s)$, $100(m/s)$, $300(m/s)$ y $500(m/s)$ respectivamente a cada copia en el eje de choque. Esto se hace agregando directamente la velocidad correspondiente al vector de velocidades en el eje de choque. Para las nanopartículas originales se suman las velocidades y para las nanopartículas espejo se restan las velocidades, de forma tal que se dirijan unas a otras
9. Se colocan en un archivo las coordenadas de la nanopartícula original y de la nanopartícula espejo con una misma rapidez, con la combinación de orientaciones correspondiente.
10. Para las combinaciones con velocidad de $0(m/s)$ se mueven las nanopartículas para que queden lo más cerca posible sin tocarse.

Al momento de crear la base para la corrida se les asigna un número particular a cada uno de los 4114 átomos de cada partícula. También se les asigna un número de especie a los átomos de cada capa de cada una de las nanopartículas. Esto se hace con la finalidad de poder hacer un análisis por

capas de lo que ocurre en la coalescencia.

Una vez que se realiza este proceso se tendrán 120 archivos con todas las combinaciones de orientación, velocidad y condiciones iniciales. Estos archivos serán la base a partir de cual se realicen las corridas que muestren el proceso de coalescencia.

Cabe aclarar que en cada uno de los archivos se tiene que especificar las dimensiones de la caja de simulación. En este caso no es una característica fundamental puesto que la naturaleza misma de la simulación hace que haya poco movimiento atómico por lo que no deben de existir átomos que se escapen por ninguna de las paredes. El criterio que se utilizó para especificar las dimensiones de dicha caja fue la de que tuviera un 15 % más de espacio que el volumen ocupado por todo el arreglo de nanopartículas en las posiciones iniciales.

8.3. Protocolo de corridas

Una vez teniendo las estructuras base se procede a realizar las 120 corridas correspondientes. Para esto se utilizan las mismas instrucciones en todos los casos. Estas instrucciones pueden dividirse en tres partes: la primera es definir las dimensiones a utilizar y las características generales de la corrida. La segunda parte es declarar las condiciones iniciales de cada uno de los átomos iniciales, incluyendo, posición, velocidad, masa y potencial superatómica a utilizarse. Finalmente la tercera parte es especificar como se presentarán los resultados finales y hacer la corrida propiamente. A continuación se muestra un esquema de cada una de estas partes:

1. Dimensiones y características de la corrida

- a) Se definen las unidades "metal" de LAMMPS. Esto significa que la unidad de masa es gramos/mol, la distancia se mide en Å, el tiempo en picosegundos, la energía en electron volts, la temperatura en kelvin, la fuerza en $eV/(\text{Å})$ y la velocidad en $(\text{Å})/\text{picosegundos}$.
- b) Se definen las fronteras como periódicas. Esto quiere decir que si un átomo cruza sale de la caja de la simulación por una pared, saldrá con la misma velocidad en la pared contraria.
- c) Se definen el estilo de cada átomo como un punto sin volumen, para facilitar los cálculos.
- d) Se especifica que la simulación será tridimensional.
- e) Se especifica que la lista de primeros vecinos se actualizará cada paso. Esto significa que los cálculos del potencial interatómico se hará en cada paso con todas los átomos que estén dentro del radio de corte de unos a otros.
- f) Se define que la corrida será NVE
- g) Se especifica que el tiempo de cada paso sera de 0.001 picosegundos, es decir 1 femtosegundo.

2. Condicionen iniciales de los átomos a simular

- a) Primero se carga el archivo con las posiciones y velocidades de cada átomo. Este archivo también contiene el tamaño de la caja de simulación, la especie de cada átomo y su número de referencia.
- b) Se asignan las masas a cada especie de átomos. En este caso a todas se les asigna la masa de 107.78 que es la proporción gramos/mol de la plata.
- c) Se define el potencial del átomo embebido modificado para la plata que va a determinar las interacciones de los átomos entre ellos.

3. Especificaciones de presentación de resultados y corrida

- a) Se pide que el reporte de la corrida que indica las instrucciones que fueron ejecutadas y los valores energéticos generales cada cierta cantidad de pasos, sea escrito en un archivo "log".
- b) Se pide que se escriba en el archivo "log" se escriban la temperatura del sistema, la energía potencial por átomo y la energía total por átomo, cada 1000 pasos.
- c) Se pide que se escriba un archivo de trayectorias que contiene las posiciones, las velocidades y las fuerzas que siente cada uno de los átomos, junto con su especie y su número de identificación. Este archivo se escribirá cada 1000 pasos.
- d) Una vez definido todo se pide correr 10 millones de pasos la simulación que equivale a 10(ns).

Al momento de correr cada una de las simulaciones LAMMPS manda a pantalla una copia del archivo "log" según se va escribiendo. Esta copia que sale a pantalla se pide a través de la terminal de comandos, que se guarde en pantalla. Al terminar la corrida se comparan el archivo enviado a la pantalla contra el archivo "logz" en caso que exista algún dato incompleto o inconsistente se procede a corregirlo o bien a realizar la corrida de nueva cuenta. Al terminar se revisa también la integridad del archivo de trayectorias y se hace una visualización del estado inicial, uno intermedio y una final, para comprobar que los resultados sean coherentes.

Las corridas se realizaron en procesadores de 8 núcleos. Cada corrida tenía utilizaba 4 núcleos de manera óptima por lo que se podían hacer 2 corridas de manera paralela en un mismo núcleo. Cada corrida se realizaba en una carpeta independientemente utilizando un sistema de nombres para la carpeta, los archivos de entrada y los archivos de salida que indicarán de manera consistente la orientación de cada partícula, la velocidad a la que coalescen, la semilla utilizada en la obtención de las condiciones iniciales, el tamaño de paso y la cantidad de pasos totales.

8.4. Protocolo de corridas a baja velocidad

Una vez realizadas las corridas de manera regular se vio la necesidad de hacer corridas que mostraran más a detalle el momento exacto del contacto entre las dos nanopartículas. Para esto se realizaron otro juego de corridas con las mismas características, excepto en los tiempos de corrida y en los pasos en que se generan los archivos de trayectoria y "log". Para estas nuevas corridas se corre sólo 100 mil pasos que equivalen a $0.1(ns)$ pero se manda la información al archivo de trayectorias y al archivo log cada 10 pasos. Esto tiene como consecuencia que se vea con mayor detalle el movimiento de los átomos en el momento del contacto, como se deforma las nanopartículas y que sucede con las energías.

8.5. Protocolo de análisis

Una vez que se tenían los archivos de trayectoria y los archivos "log" para la corrida de $10(ns)$ y para la de $0.1(ns)$ se procede a analizarlos de manera cualitativa y cuantitativamente. Estos dos tipos de análisis no se hicieron por separado sino que se fueron haciendo de manera paralela, pues conforme se obtenía información cuantitativa se encontraban puntos interesantes en los que se podía hacer el análisis cualitativo y viceversa.

Debido a la distinta naturaleza de cada una de las corridas, al momento de analizar cada una se encontraban distintos cursos de acción sugeridos, que después se aplicaron a las demás simulaciones. Entendiendo que este proceso fue disperso, pero documentado y completo, ahora se mostrarán los pasos del protocolo para analizar los datos resultantes de la corrida.

1. Leer el archivo de trayectoria de $10(nm)$ y $0.1(nm)$ con OVITO y obtener lo siguiente
 - a) Se asignará un color distinto a cada una de las nanopartículas primitivas. Se buscará la transferencia de átomos de una a la otra.
 - b) Asignar un color distinto a cada una de las capas de cada una de las nanopartículas primitivas.
 - c) Visualizar únicamente las capas externas de las nanopartículas primitivas.
 - d) Hacer un análisis Ackland asignando distintos colores a cada uno de los empaquetamientos.
 - e) Se realiza de nuevo un análisis Ackland en donde se dejan los átomos con los colores basados en su empaquetamiento original, a fin de determinar cuales cambian de tipo de empaquetamiento durante la corrida.
 - f) Calcular el desplazamiento durante la simulación, tomando como configuración base la posición final de los átomos. Aquí se buscarán regiones que vayan desplazándose y se comparará con lo encontrado en el análisis Ackland.

- g) Se calculará el tensor de esfuerzos de cada átomo y se buscarán regiones con esfuerzos grandes y se comparará con lo encontrado en el análisis Ackland y en el calculo de desplazamiento.

En cada uno de estos pasos se visualizará la corrida completa y buscaran patrones o comportamiento interesantes, después se tomarán las imágenes de las posiciones iniciales y finales, así como de puntos intermedios con las características interesantes encontradas. Todos los análisis se realizarán haciendo un corte transversal en el plano yz y se volverán a hacer con un corte en el plano xy . Después de todos los análisis se guardará un archivo de trayectoria que incluya los valores asignados a cada átomo por el método Ackland.

2. Obtener las gráficas de la temperatura y de la energía por átomo durante las corridas.
3. Obtener las gráficas de la cantidad total de átomos en cada tipo de empaquetamiento durante toda la corrida.
4. Obtener la gráfica de la cantidad de átomos total de superficie durante la corrida.
5. A partir de los puntos con características interesantes detectados en las visualización de las corridas, se buscarán que sucede en las gráficas obtenidas y a partir de secciones de las gráficas con características llamativas se buscará en la visualización lo que sucede.
6. Se buscarán correlaciones estadísticas entre las distintas gráficas obtenidas.
7. Se calcularán el volumen del arreglo final de los átomos, así como el área superficial total.
8. Se verán el tipo de planos que aparecen en la superficie de la nanopartícula a lo largo de la corrida, especialmente en la configuración final.
9. En base a los resultados obtenidos se determina la diferencia entre las corridas con la misma orientación y velocidad, pero distintas nanopartículas primitivas.

Todos los resultados de los análisis hechos, como gráficas, imágenes, códigos fuentes y anotaciones, fueron guardados en la carpeta correspondiente de cada una de las corridas. Algunas veces cuando se obtenían datos en ciertas corridas se realizaban nuevos análisis sobre los mismos datos. Estos análisis hechos a solo alguna corrida por alguna característica propia se discutirán en el capítulo de resultados.

Capítulo 9

Resultados

En este capítulo se presentan los resultados de las simulaciones hechas, así como un primer análisis de dichos resultados. A pesar de estar muy ligados se separarán los análisis cualitativos y cuantitativos, a fin de poder hacer conclusiones basadas en los dos criterios.

Los resultados se mostrarán en dos partes, la primera hablará de los resultados obtenidos en las simulaciones de $0(m/s)$ a $300(m/s)$. Se agrupan estos resultados debido a que tienen características muy similares. La segunda parte abordarán los resultados que se obtuvieron en las simulaciones hechas a $500(m/s)$. El separar los resultados con esta velocidad de los demás se debe a que dichos resultados tienen características claramente diferentes al resto de las simulaciones y ameritan ser analizadas con más detalle.

9.1. Coalescencia a velocidades entre $0(m/s)$ y $300(m/s)$

En esta sección se hablará de los resultados obtenidos de las simulaciones hechas a velocidades de $0(m/s)$ a $300(m/s)$. La razón de agrupar todos estos resultados es que comparten características muy similares de las cuales se pueden hablar de forma conjunta.

9.1.1. Análisis cualitativo

Lo primero que puede notarse de las colisiones a estas velocidades es que se alcanza a distinguir muy claramente los átomos que pertenecían a las nanopartículas primitivas como se ve en la figura (9.1). Estos resultados son consistentes con todas las orientaciones por lo que aquí solo se muestra el caso de la colisión arista contra arista.

Otra cosa que se puede notar es que las nanopartículas giran de forma distinta debido a la coalición. En la secuencia que muestra evolución de las nanopartículas a $0(m/s)$ se ve que las nanopartículas rotaron unos 5° con respecto al plano horizontal. Esta rotación se da pues la superficie

del contacto inicial, que son las aristas de las dos nanopartículas, es muy pequeña y al tener nula velocidad inicial, no hay suficiente energía para que las partículas encuentren un punto de equilibrio al penetrar una en la otra, por lo que tienen que buscar minimizar su energía potencial maximizando su área de contacto, lo cual se consigue al girar para que las caras de las nanopartículas entren en contacto. En las 5 corridas con la misma velocidad y misma orientación pero variando la dirección del giro, se observó el mismo fenómeno, por lo que se puede suponer que ocurre de manera caótica en estas condiciones. También se observó esta rotación en otras configuraciones, en donde el ángulo de giro era inversamente proporcional a el área de contacto inicial. Es decir, en los choques cara contra cara, que tienen una gran superficie de contacto inicial no hay rotación y en los choques arista contra arista es que sucede el mayor giro de alrededor de 7° .

Este mismo fenómeno de giro sucede en las colisiones a $100(m/s)$ pero en menor medida, debido a que la energía inicial, hace que los átomos de una nanopartícula penetren a la otra más profundamente en el instante mismo del choque, lo cual minimiza la energía potencial y por lo tanto provoca que las nanopartículas tengan que rotar menos para encontrar una posición de equilibrio estable. Al igual que en las coaliciones de $0(m/s)$ se observó que la dirección de giro tenía un carácter caótico para coaliciones con los mismos ángulos entre las nanopartículas primitivas y que los ángulos aumentaban conforme el área del contacto inicial era menor. En el ejemplo que se muestra en la figura (9.1) se ve con claridad que la nanopartícula de la derecha gira unos 5° con respecto al plano horizontal mientras que la nanopartícula de la izquierda no gira casi nada. Esta diferencia de giros entre una y otra se da de manera caótica al variar ligeramente las condiciones iniciales.

En la coalición que se da a $300(m/s)$ se ve que prácticamente las nanopartículas no giran en ninguna dirección. Esto confirma que la energía inicial hace que los átomos de las nanopartículas primitivas se recombinen en la zona de coalición, disminuyendo la energía potencial. En este caso la energía disminuye lo suficiente para evitar que las nanopartículas giren en busca de una posición más estable. En configuraciones con menor área de contacto inicial el giro es mayor como se verá más adelante en la figuras (9.4) y (9.5) en donde se analizarán las diez configuraciones a $300(m/s)$.

En todos los casos se ve con claridad que la posición que adquieren las nanopartículas en el primer $0.1(ns)$ es la que se mantiene durante los $10(ns)$. Esto se debe a que en todos los casos la energía generada por la velocidad se pierde en la deformación inicial y no existe suficiente energía disponible para hacer girar a las nanopartículas para encontrar estados de mayor equilibrio.

Ahora se hablará de la difusión que existe entre las nanopartículas en la frontera entre una y la otra. Como es de esperar en los choques a $0(m/s)$ el intercambio de átomos entre las nanopartículas es poco en el momento del choque. Al ver la evolución del sistema se ve como si existe difusión de átomos durante los $10(ns)$. El ejemplo más claro de esto es un átomo de la nanopartícula de la izquierda que se mueve un par de filas a la derecha y entra en la nanopartícula de la derecha a los $5(ns)$ como se ve en la figura (9.1.4). Sin embargo la difusión es muy lenta y no altera la estructura superficial de las nanopartículas.

En la evolución del choque a $100(m/s)$ se ve en la figura (9.1) que hay un intercambio de átomos mayor en el momento del choque y también hay una difusión mayor durante los $10(ns)$ que se simula. Aun así la difusión de átomos nunca pasa de un par de filas en ambas direcciones

Cuando el choque sucede a $300(m/s)$ sucede un fenómeno interesante. Como se puede apreciar en la figura (9.1) la nanopartícula de la izquierda se deforma de tal manera que parece que la nanopartícula de la derecha la penetró. Dicho de otra forma, parece que la nanopartícula de la izquierda abraza a la nanopartícula de la derecha. En simulaciones con los mismos ángulos iniciales de las nanopartículas y la misma velocidad de $300(m/s)$ había ocasiones en las que ocurriría el mismo fenómeno a la inversa, es decir, que la nanopartícula de la derecha abrazaba a la de la izquierda. Esta deformación absorbe mucha de la energía que proporciona la velocidad inicial. Debido a esto hay menos energía cinética en los átomos y por lo tanto hay menos difusión de lo que se podría esperar tanto en el momento del choque como durante los $10(ns)$ de la simulación. Sin embargo este es un caso atípico pues en general la difusión de átomos es mayor en los sistemas con velocidad de $300(m/s)$ como se verá más adelante en la figura (9.4). En cualquier caso, la parte más importante a resaltar es el hecho que el estado del sistema varía muy poco a partir del primer $0.1(ns)$ al tomar en cuenta las superficies y orientaciones de las nanopartículas primitivas.

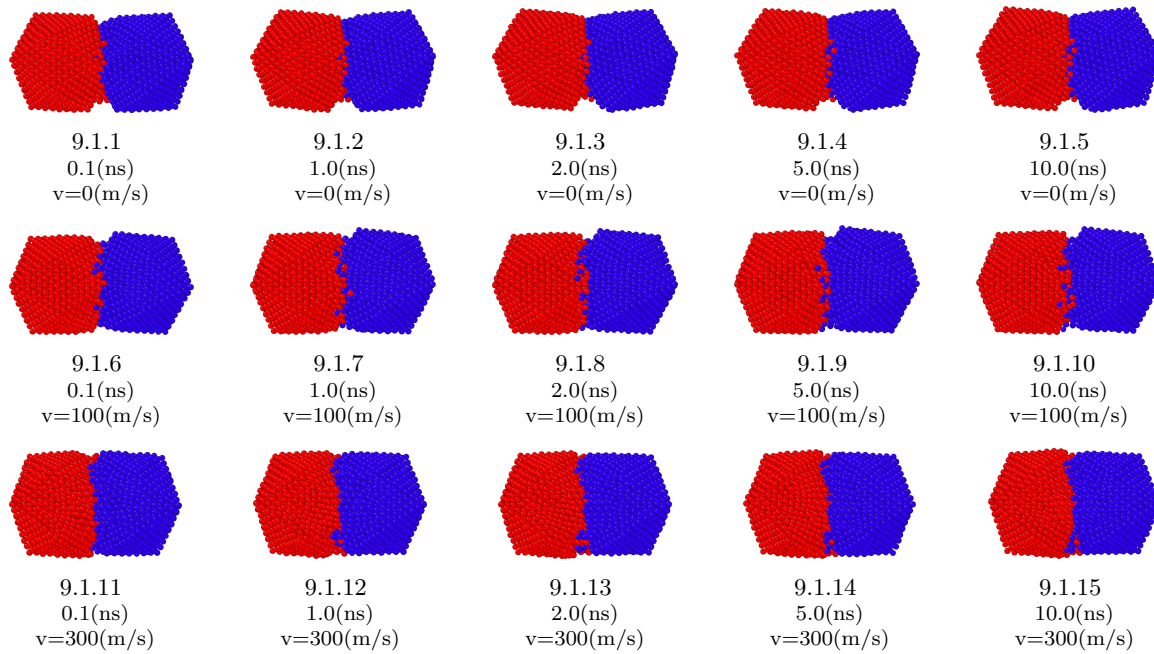


Figura 9.1: Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$.

Ahora se verá que sucede con el empaquetamiento de los átomos en cada uno de los casos anteriores. Para esto se hará referencia a la figura (9.2) que muestra la evolución de los sistemas a $0(m/s)$,

100(m/s) y 300(m/s) con un corte transversal y los átomos coloreados según su empaquetamiento determinado por el método Ackland. Los tres sistemas mostrados son de un choque de arista contra arista, sin embargo los resultados que aquí se comenten son validos, salvo que se indique lo contrario, para todas las configuraciones con distintas nanopartículas primitivas y con distintas orientaciones de choque.

Recordando brevemente lo visto en el capítulo (5) los átomos de color de blanco son átomos que no tienen ningún empaquetamiento definido. Estos son átomos de superficie o bien átomos interiores que están en una zona de alto nivel de desorden. Los átomos que están marcados con el color verde indican que tienen un empaquetamiento FCC. Este tipo de empaquetamiento debe ser el que predomine en nanopartículas de plata dado que es el orden geométrico que minimiza la energía para bloques grandes. Este tipo de empaquetamiento es el más abundante en las nanopartículas primitivas. Los átomos de color rojo son átomos que el método Ackland⁶³ identifica como átomos con empaquetamiento HCP. En las nanopartículas de plata, por lo regular no hay bloques de átomos HCP, solo planos con este tipo de empaquetamiento. Estos planos son conocidos como planos gemelos y marcan la frontera entre regiones de átomos FCC. Los átomos que tienen color azul son átomos que se identifican con el empaquetamiento BCC. Estos átomos indican por lo regular zonas de desorden en las nanopartículas de plata dado que no es un tipo de empaquetamiento natural para este elemento. Finalmente los átomos que tienen color amarillo son átomos con geometría icosaedra, esto debe aparecer en la convergencia de los planos gemelos, es decir en el centro de las nanopartículas, cualquier otro lado en donde aparezcan indica que es una zona de desorden.

En el choque a 0(m/s) se puede apreciar con claridad que la estructura de las nanopartículas primitivas se altera muy poco. Los centros originales se mantienen bien definidos y la mayoría de los átomos conserva su empaquetamiento original. En la zona en donde se unen las dos nanopartículas primitivas, hay átomos que presentan un empaquetamiento desordenado e inconsistente. La cantidad de átomos desordenados y la zona en donde están estos se mantiene de forma metaestable, es decir son siempre los mismos átomos en la misma zona los que están sin ordenar, pero varia la forma en que están desordenados en distintos momentos. Este desorden es debido a la energía potencial inicial que se pierde en el momento de la colisión. Esta energía se transforma en energía cinética, la cual no afecta de manera significativa a los átomos que mantienen su empaquetamiento original por lo que se manifiesta en los átomos que perdieron este empaquetamiento original debido al choque. Esto tiene como consecuencia que los átomos de esta zona estén en constante movimiento, entrando y saliendo de puntos de equilibrio de manera alternada. Sin embargo esta dinámica no afecta a ningún otra región de las nanopartículas. Al observar la dinámica de todos los casos de velocidad 0(m/s) con distintas orientaciones y distintas nanopartículas primitivas, se observa que la zona de desorden afecta entre 3 y 5 capas de cada nanopartícula.

Cuando las nanopartículas primitivas colisionan a 300(m/s) se ve como la zona de desorden es mayor en el momento inicial del choque. Sin embargo, a diferencia de la colisión con velocidad

inicial $0(m/s)$, se puede apreciar con claridad como la cantidad de átomos que están desordenados disminuye conforme avanza la simulación. A esta velocidad ocurre lo mencionado anteriormente en donde la energía potencial y, en este caso, la cinética que hay en un inicio, se transforman en energía cinética exclusivamente. Esta energía cinética se manifiesta en los átomos que se desordenan en el momento del choque, por las razones ya mencionadas. La diferencia entre los choques a velocidades de $300(m/s)$ consiste en que la energía cinética es tan grande que se transmite a átomos con el empaquetamiento original, que están cerca de la zona de desorden. Esto tiene como efecto que más átomos sean reacomodados, haciendo a su vez que la energía se distribuya en más zonas, lo que tiene como consecuencia final que cambie el empaquetamiento de ciertas zonas y que existan menos átomos desordenados. Cabe aclarar que es lo que sucede en el triángulo inferior de la nanopartícula de la derecha. En la figura (9.2.6) y (9.2.7) se ven que hay unos átomos coloreados de rojo, es decir que hay un plano gemelo. En la figura (9.2.8) se ve como todos los átomos de este triángulo están coloreados de color rojo y luego en la figura (9.2.9) solo se ven átomos de color verde, es decir, con empaquetamiento FCC. Esto no sucede debido a que los átomos cambien de color por un cambio estructural, sino que el plano gemelo que contiene a los átomos de color rojo está muy cerca del plano de corte y en la figura (9.2.9) dicho plano gemelo, sale del plano de corte debido a un movimiento vibracional que es natural en la nanopartícula. Dicho de otra forma, los átomos del plano gemelo siguen estando presentes en la estructura, pero sale del campo de visión por movimientos naturales y no debido a una consecuencia directa de la colisión. Para todas las configuraciones con velocidad de $300(m/s)$ se observa un comportamiento similar en donde la cantidad de átomos desordenados va disminuyendo conforme transcurre la simulación. Para dichas configuraciones se ve que la zona inicial de desorden es de entre 5 y 7 capas de profundidad.

Para la coalescencia a $300(m/s)$ se observa exactamente el mismo patrón de comportamiento que con la coalescencia a $100(m/s)$. Es decir, hay una zona de desorden grande en un inicio y la cantidad de átomos totales desordenados va disminuyendo conforme transcurre la simulación. En la secuencia de $300(m/s)$ mostrada en la figura (9.2) se ve que la zona de desorden en un inicio es mayor que la zona de los otros casos. A pesar de esto se puede notar también que la cantidad de átomos que están desordenados no es tan alto como pudiera esperarse. Esto se debe a la deformación ya mencionada de la nanopartícula de la izquierda. Esta deformación absorbe energía, lo que disminuye la energía cinética disponible y por lo tanto disminuyen los átomos desordenados en un inicio. Para otras configuraciones como se verá más adelante en las figuras (9.6) y (9.7) se ve como la cantidad de átomos desordenados es considerablemente mayor a $300(m/s)$. La profundidad de la zona de desorden llega a ser de entre 8 y 10 capas para las distintas configuraciones a $300(m/s)$. Sin embargo a pesar de que el centro de la figura se ve afectado por la coalición, la estructura de las nanopartículas primitivas se mantiene intacta en la mayor parte de los átomos y conforme la simulación avanza esta se comienza a reconstruir.

Lo más relevante que nos muestra el análisis Ackland es el hecho que la estructura original de

las nanopartículas primitivas se conserva en intacta en casi todos los átomos. Los centros originales se mantienen bien definidos en todos los casos, los planos gemelos se conservan en casi toda la estructura y por lo tanto las regiones que tienen empaquetamiento FCC se conservan también casi en su totalidad.

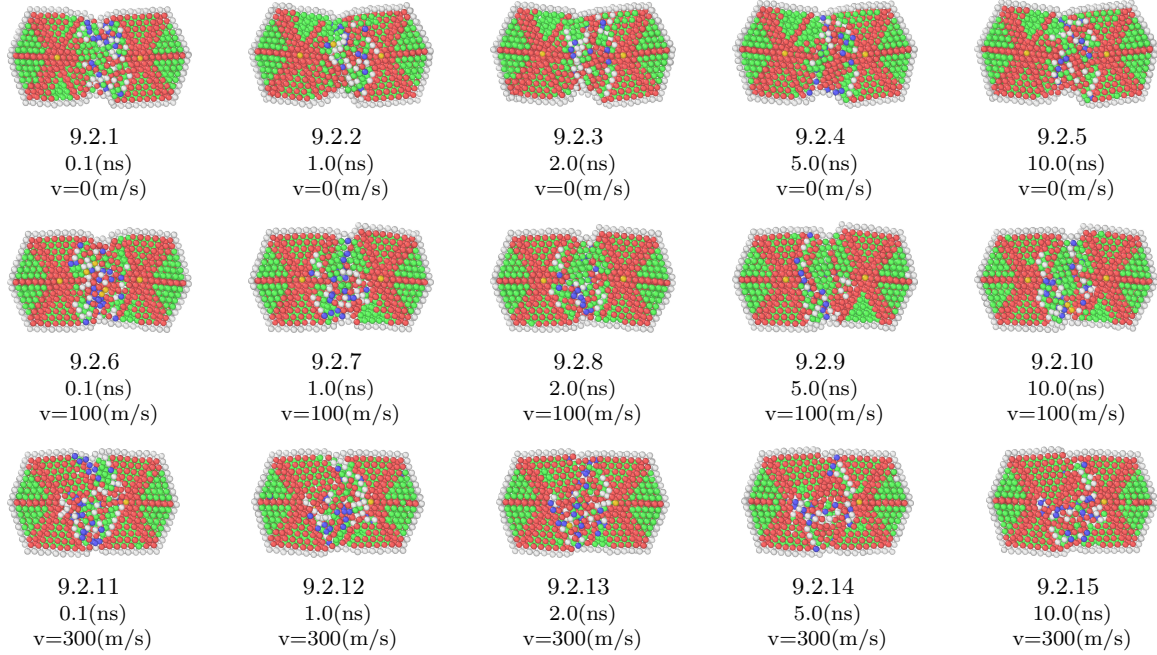


Figura 9.2: Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$, con corte transversal y coloreado según el análisis Ackland. Los átomos blancos no tienen empaquetamiento definido, los átomos verdes tienen empaquetamiento FCC, los átomos rojos tienen empaquetamiento HCP y los átomos azules tienen empaquetamiento BCC

Ahora se verá lo que sucede durante el choque viendo un corte transversal de las nanopartículas en donde se colorea cada una de las capas de colores distintos. Para esto se hará referencia a la figura (9.1) en todo momento. Al igual que en los dos análisis anteriores se mostrará la evolución de la coalescencia que se da con las velocidades iniciales de $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$. Los tres casos mostrados son, de igual manera, choques de arista contra arista y los resultados obtenidos en estos casos pueden ser generalizados para otras orientaciones y para distintas nanopartículas iniciales de igual manera, salvo que se indique lo contrario.

En el choque a $0(m/s)$ se nota que el choque modifico muy poco la estructura de capas. Sabemos por el análisis Ackland de la figura (9.2.1) que los átomos se desordenan entre 3 y 5 capas de profundidad al momento del choque, sin embargo aquí se ve en la figura (9.3.1) que ese desorden no afecta mucho la posición relativa de los átomos en sus capas originales. En la figura (9.3.1) se ve que el choque afecta dos capas de la nanopartícula de izquierda y cuatro capas en la nanopartícula de la derecha. Cabe aclarar lo que sucede con la segunda capa, en color azul, de adentro hacia afuera

de la nanopartícula de la izquierda. Esta capa parece estar deformada en la figura (9.3.2) y (9.3.3), sin embargo es un efecto dado por el plano de corte transversal. Después del choque los átomos de esta capa se desplazan ligeramente en la dirección perpendicular al plano, saliendo de la región de visualización, haciendo que parezca una deformación en donde no hay ninguna. Se puede observar durante la evolución del sistema que la deformación de las capas no aumenta, sino que se mantiene consonante. Esto es consistente con lo observado durante los análisis anteriores.

Ahora se discutirá del choque que sucede a $100(m/s)$. En un principio, se vean la figura (9.3.12) como la deformación es más profunda, afectando cuatro capas de la nanopartícula de la izquierda y 5 capas de la nanopartícula de la derecha. Esto coincide con lo observado en el análisis Ackland de este mismo sistema que se ve en la figura (9.2.12). Puede notarse como la deformación de las capas va aumentando ligeramente conforme avanza la simulación, también en consistencia con el análisis Ackland.

En el choque que sucede a $300(m/s)$ se nota con claridad que la deformación llega hasta las capas internas. En la partícula de la izquierda se ve en la figura (9.3.12) como nueve capas son afectadas y en la partícula de la derecha se ve que son 8 las capas afectadas. Además las capas externas se deforman mucho más que en las velocidades anteriores, siendo más afectada la nanopartícula primitiva de la izquierda. Esto es un hecho fortuito y con nanopartículas primitivas distintas, bajo las mismas condiciones de velocidad y orientación, puede ser cualquiera de las dos nanopartículas primitivas las que sufran mayor deformación, en caso de que la coalición sea simétrica. Para casos en donde el choque no es simétrico y entran en contacto las nanopartículas con distinto ángulo si hay patrones definidos sobre cual es la que se deformará más, como se verá más adelante en las figuras (9.8) y (9.9). En este choque puede verse que la deformación de las capas va aumentando ligeramente a través del tiempo. Todo esto concuerda con lo observado durante los dos análisis anteriores.

El hecho que en el análisis Ackland los átomos cambien de empaquetamiento en la zona de choque, en distintos momentos de la simulación y en el análisis por capas no se vea un cambio de la misma magnitud en esa misma región se debe al hecho que el empaquetamiento es muy sensible a la posición de un átomo y a la posición de los átomos vecinos. Dicho de otra forma, si un átomo cambia un \AA es suficiente para cambiar de empaquetamiento, sin embargo se verá que sigue en la misma posición relativa con respecto a la capa en la que se encontraba inicialmente. De igual forma si un átomo cambia de posición afecta el tipo de empaquetamiento que tienen sus átomos vecinos aunque estos no cambien de posición, por lo que un átomo que mantiene en todo momento su misma posición relativa con respecto a su capa, pero es vecino de un átomo que se desplazó, va a verse afectado al momento de hacer el análisis Ackland y no se verá afectado al hacer un análisis por capas.

Lo importante a notar en el análisis por capa es el hecho que la mayor parte de cada una de las capas no se ven afectadas debido a la colisión. Es decir que la mayoría de los átomos se mantiene en la misma capa en la que estaba en la nanopartícula primitiva. Esto se debe a que la velocidad inicial

para cada uno de los casos no alcanza a proporcionar suficiente energía al sistema para deformar las capas de una forma más profunda. También se puede notar claramente que la energía cinética de los átomos internos después de la colisión no es suficiente para deformar las capas durante la evolución del sistema.

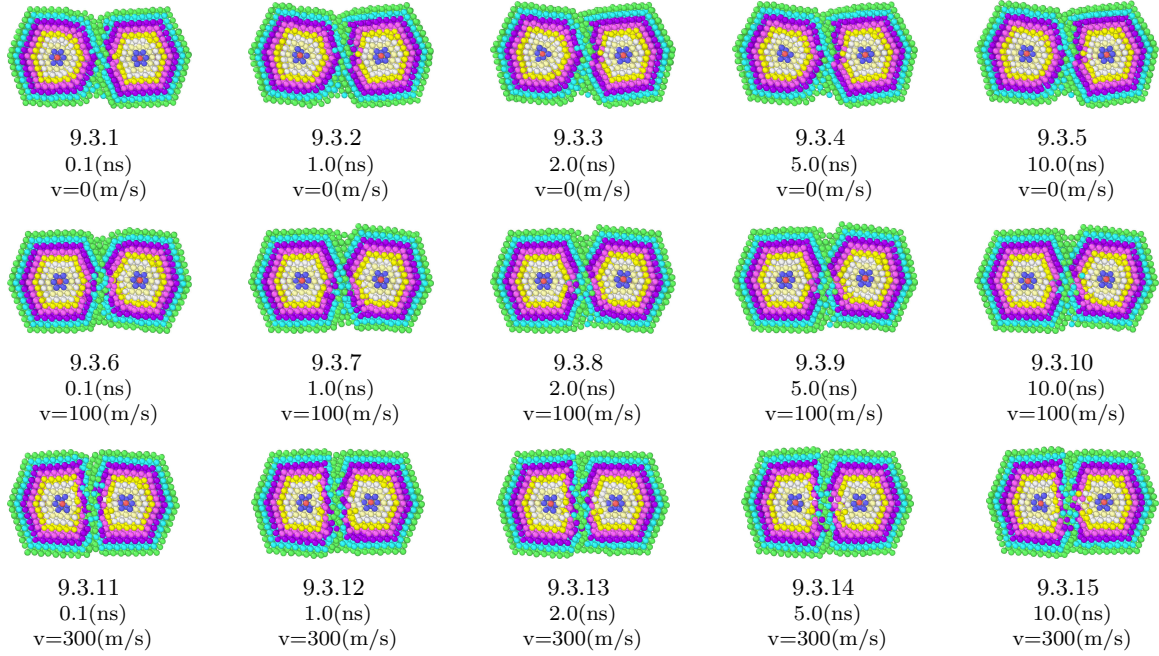


Figura 9.3: Evolución temporal de la coalescencia de dos nanopartículas a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$, con corte transversal y coloreado según las capas de cada nanopartícula.

Al mostrar estos tres análisis (partículas primitivas, capas y ackland) se puede ver que en ningún caso se obtienen resultados que sean directamente relevantes a los resultados encontrados en los métodos de síntesis de nanopartículas como la cámara de gas inerte, debido a que el resultado es la unión de dos nanopartículas primitivas y no la creación de una nueva nanopartícula. Por lo tanto no tiene sentido mostrar y hacer un análisis detallado de todas las distintas orientaciones para velocidades de $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$. Sin embargo a continuación se mostrarán y analizarán los resultados de las 10 distintas orientaciones a una velocidad de $300(m/s)$. Esto con la finalidad de mostrar explícitamente la información que se obtiene y para tener un punto de referencia al cual recurrir, cuando se haga el análisis de las colisiones a $500(m/s)$.

En la figuras (9.4) y (9.5) se muestra la evolución temporal de las 10 distintas orientaciones de choque que se propusieron. En las figuras se muestran las nanopartículas completas marcando de distinto color cada una de las nanopartículas primitivas.

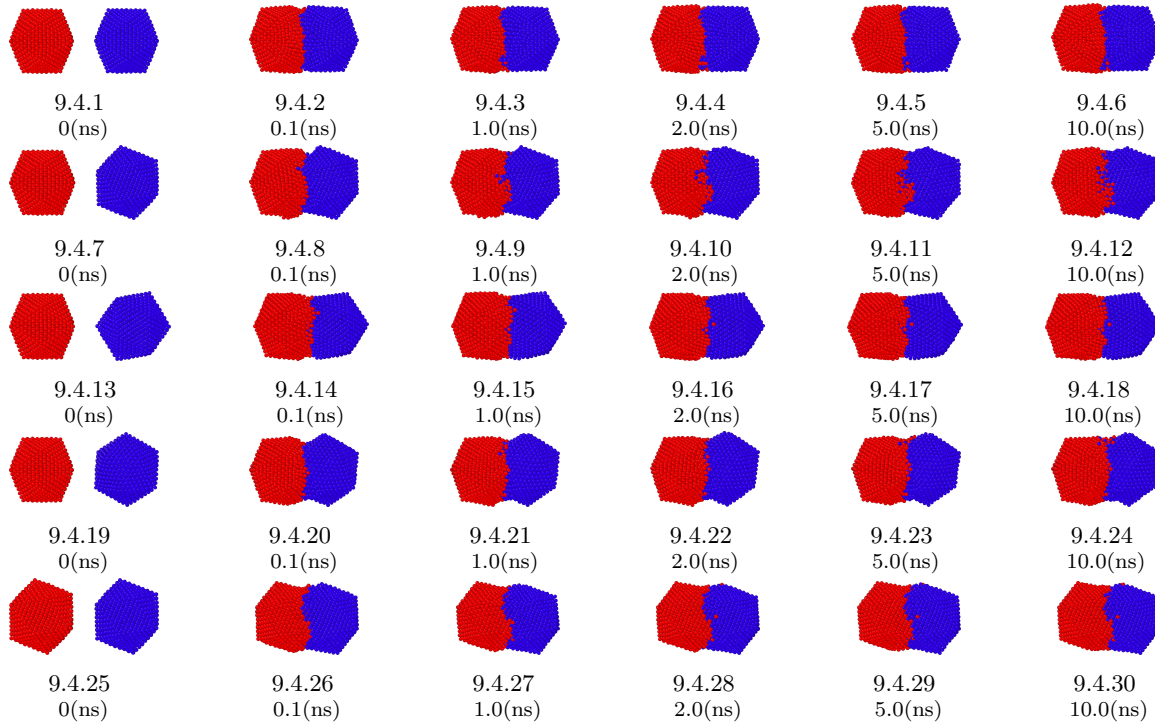


Figura 9.4: Evolución temporal de 5 orientaciones de dos nanopartículas a $300(m/s)$. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto renglón muestra el choque de cara contra cara.

Lo primero que se puede notar es que en la mayoría de los casos las nanopartículas mantiene la misma orientación que tenían antes del choque. Es decir, que el choque no hace que roten en ningún sentido de una forma notable. La excepción a esto son los casos, vértice contra arista (tercer renglón) y cara contra arista (sexto renglón). En estos casos se ve como las nanopartículas primitivas giran con respecto al plano horizontal en el momento del choque. Durante la evolución mostrada por la simulación, se ve con claridad que en la mayoría de los casos las nanopartículas mantienen la orientación que adquirieron en el momento de choque. La única excepción a esto es el choque de vértice contra vértice (octavo renglón). En este caso las nanopartículas mantiene una orientación durante los primeros $5.0(ns)$ y luego giran ligera, pero claramente ambas partículas con respecto al plano horizontal. Estos resultados son consistentes en todas las corridas que se realizaron con distintas nanopartículas en las mismas orientaciones relativas.

Se puede ver con claridad en las figuras (9.4) y (9.5) que siempre la nanopartícula que tenga la mayor área de contacto inicial, abrazará a la otra nanopartícula. En los casos en que los choques son simétricos, es decir, que ambas nanopartículas tienen la misma superficie de contacto inicial, sucede que una de las nanopartículas abraza a la otra de manera fortuita y el orden de las nanopartículas en este sentido puede variar si se utilizan nanopartículas primitivas distintas. Esto sucede en vértice

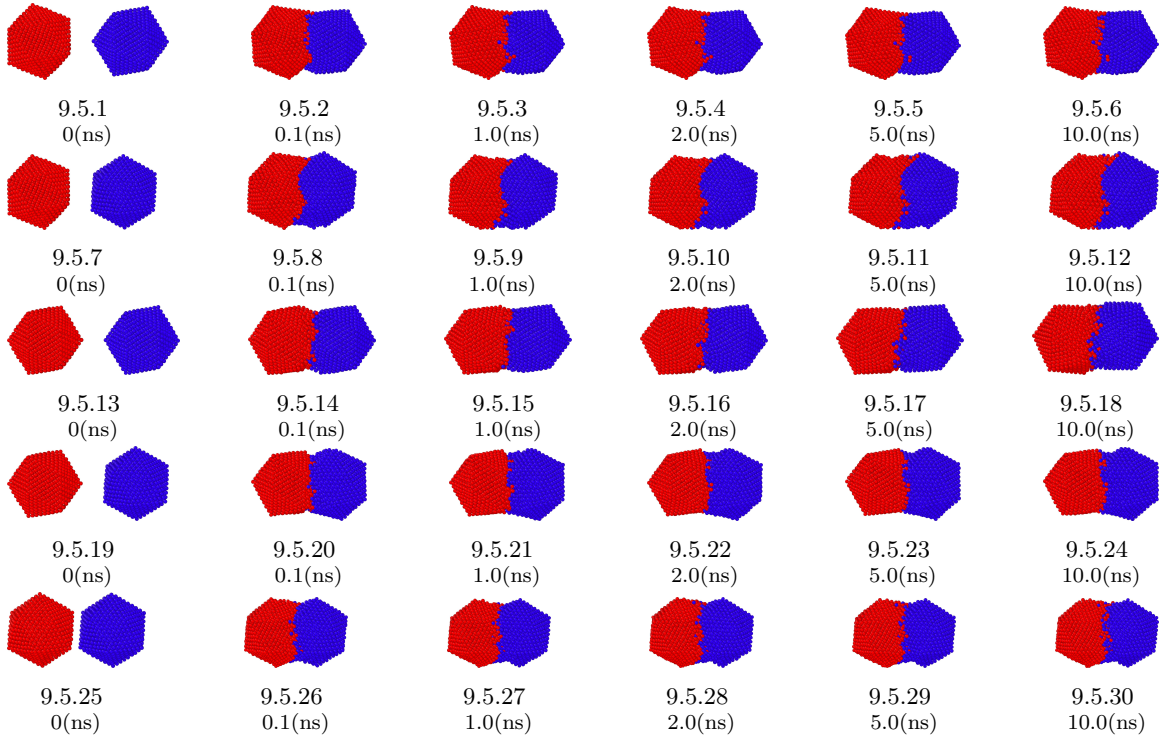


Figura 9.5: Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $300(m/s)$. El primer renglón es una colisión de cara contra vértice y el segundo el de cara contra la orientación aleatoria. El tercero renglón es una colisión de vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y finalmente el quinto renglón muestra una orientación aleatoria contra la misma orientación aleatoria.

contra vértice y en arista contra arista, que son las dos colisiones con menor área de contacto inicial. También puede ocurrir que el resultado sea muy homogéneo y que no quede determinado con claridad si hay alguna nanopartícula abrazando a la otra como en el caso de la colisión cara contra cara y orientación aleatoria contra orientación aleatoria, que son las colisiones que tienen el mayor área de contacto en un inicio.

Puede notarse que la difusión de átomos entre las dos nanopartículas es bajo en el momento del choque y que conforme avanza la simulación, cada vez se hace mayor la difusión. Este fenómeno no se presenta por igual en todos los casos, siendo el caso que tiene mayor difusión inicial y mayor difusión durante toda la simulación, el choque de arista contra cara (segundo renglón), en donde existe un gran intercambio de átomos superficiales entre las dos nanopartículas. Sin embargo este caso es excepcional, dado que todas las demás configuraciones no tienen una difusión de este orden de magnitud.

Para entender el porque hay diferencias con respecto a la orientación de las nanopartículas primitivas después del choque, el porque se da la difusión de manera distinta en ciertas configuraciones, es necesario recurrir a los análisis Ackland y por capas, para entender de mejor manera como es que

se distribuye la energía y como es que está afecta a la estructura interna y externa en cada uno de los casos.

Ahora se discutirán de los mismos 10 casos con las orientaciones propuestas y las velocidad inicial de $300(m/s)$, viendo la evolución del sistema con un corte transversal y coloreando los átomos según el método de análisis Ackland. Para esto se hará referencia en todo momento a las figuras (9.6) y (9.7). Para hacer este análisis cabra recordar de nuevo que el empaquetamiento BCC, Icosaedral y las partículas sin empaquetamiento se encuentran en zonas de desorden y que es muy común que dichas zonas tengan gran parte de la energía cinética que se produce debido al choque.

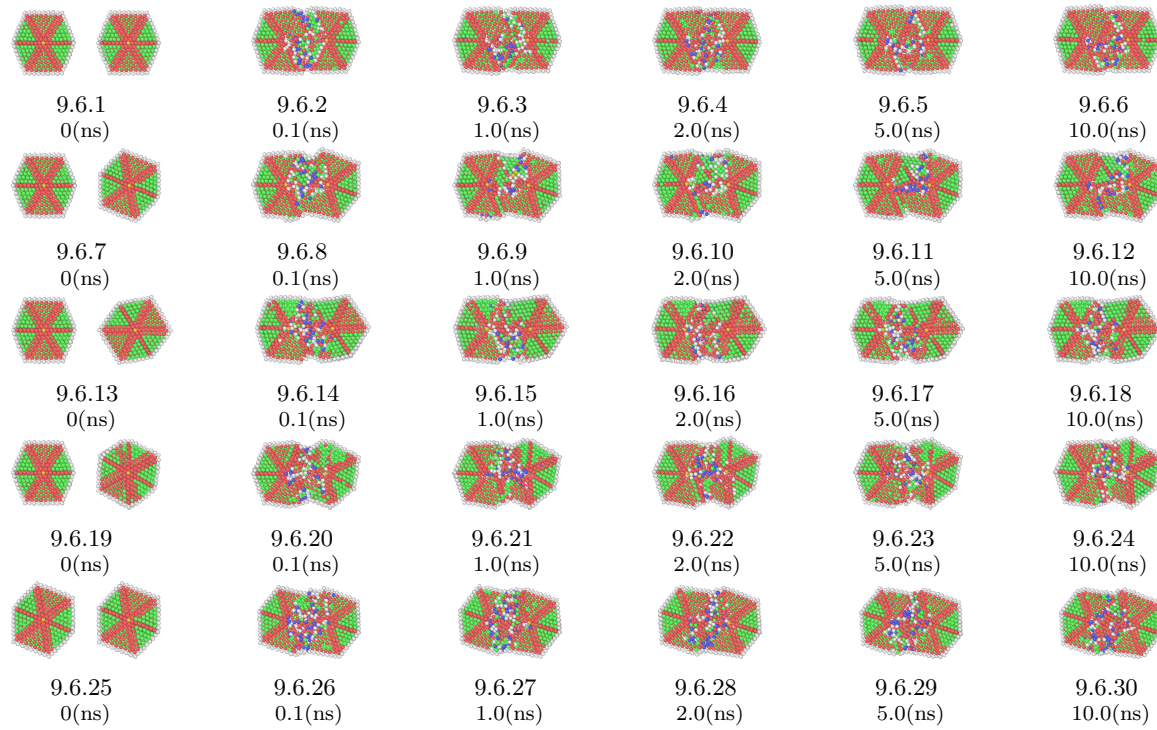


Figura 9.6: Evolución temporal de las 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $500(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según el empaquetamiento detectado por el análisis Ackland. Los átomos blancos no tiene empaquetamiento definido, los verdes son FCC, los rojos son HCP, los azules son BCC y los amarillos tiene un empaquetamiento icosaedral. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.

Se puede apreciar en todas las configuraciones que hay una zona de desorden inmediatamente después del choque. Esta zona se encuentra en donde los átomos de las dos nanopartículas primitivas se juntan. Sin embargo, la mayor parte de los átomos conservan el empaquetamiento original que tenían en la nanopartícula primitiva. En algunos casos los átomos desordenados se limitan a una sección muy específica de la zona de átomos compartidos. Esto sucede en los choques vértice contra

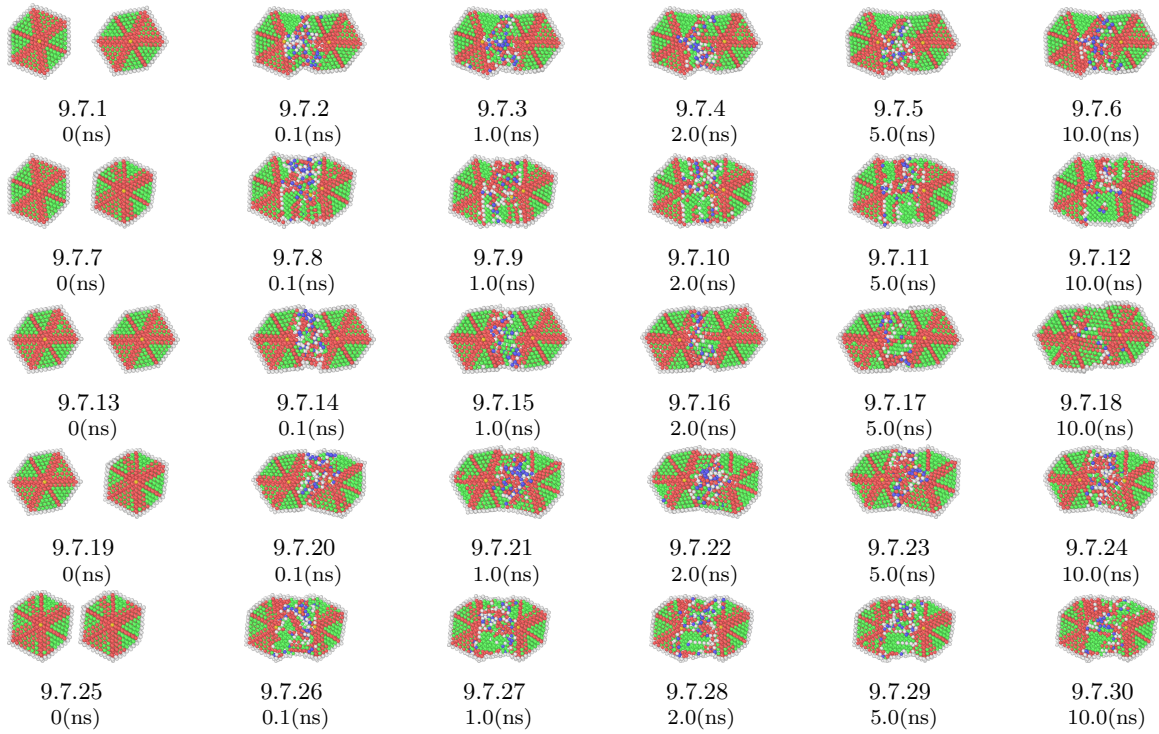


Figura 9.7: Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $500(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según el empaquetamiento detectado por el análisis Ackland. Los átomos blancos no tiene empaquetamiento definido, los verdes son FCC, los rojos son HCP, los azules son BCC y los amarillos tiene un empaquetamiento icosaedral. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

orientación aleatoria, en la figura (9.7.20) y en el choque de orientación aleatoria contra orientación, aleatoria mostrado en la figura (9.7.26). En ambos casos se alcanza a observar que la parte superior de la zona de contacto tiene átomos con empaquetamiento desordenado, mientras que la parte inferior, tiene átomos con empaquetamiento consistente, esto se da, de forma casi inmediata, en menos de $1(ns)$.

En casi todas las configuraciones, la cantidad de átomos desordenados, así como la zona en la que están distribuidos van disminuyendo conforme avanza la simulación. En algunos casos esta disminución se da rápidamente y en otros casos es muy gradual. En general los átomos desordenados tienden a acomodarse siguiendo los planos gemelos incompletos que hay en otras zonas de la nanopartícula, relleno el espacio entre estos con empaquetamiento FCC. Uno de los casos que hay que resaltar es el del choque arista contra cara en la figura (9.6.7). En este choque los átomos desordenados disminuyen drásticamente antes del primer nanosegundo. Si se recuerda lo visto en la figura (9.4), en esta configuración es en donde hay mayor difusión, por lo que se puede suponer que la energía cinética de los átomos se trasladó a la superficie por alguna razón, lo que explica el hecho que haya

tan poco desorden en el interior de la nanopartícula y que haya tanta difusión en el exterior de la misma.

El otro caso a resaltar es el del choque vértice con vértice en la figura (9.7.13). En la evolución de esta configuración se ve como entre los 5(*ns*) y los 10(*ns*) la estructura interna de la nanopartícula cambia drásticamente, apareciendo un plano gemelo en el centro que es paralelo al corte transversal. Esto explica el porque esta configuración en particular fue la única que cambió de orientación durante la simulación, como se mencionó en el análisis de la figura (9.5). El hecho que apareciera este plano gemelo tan bien definido y el hecho que la nanopartícula girará tan notoriamente indica que debió haber existido un acomodo en los átomos que minimizará la energía de una forma considerable, de tal forma que fuera lo suficientemente grande para provocar estos dos fenómenos.

Es importante que se note que a pesar de que la energía que hay en estos sistemas es lo suficientemente grande para alterar la estructura interna de una forma considerable, en todos los casos se puede apreciar que la mayor parte de las estructuras de las nanopartículas primitivas se mantienen intactas y en todos los casos los centros de cada una de dichas nanopartículas se mantiene bien definido, al tener una convergencia de planos gemelos. En ningún caso se alcanza a apreciar que los palos gemelos de las dos nanopartículas primitivas se unan para generar la estructura de una nueva nanopartícula.

Enseguida se discutirá un último análisis realizado a las mismas 10 configuraciones con las orientaciones propuestas y con la velocidad inicial de 300(*m/s*), se hará el mismo corte transversal hecho en el análisis Ackland y se colorearán los átomos según a la capa a que pertenecían en cada una de las nanopartículas primitivas.

Lo primero que puede apreciarse es que en todos los casos la mayor parte de los átomos se mantiene en la misma capa en la que estaba en su respectiva nanopartícula primitiva. De hecho el cambio aparenta ser menor que lo visto en el análisis Ackland. Esto es, como ya se explico anteriormente, debido a que cambios muy pequeños puede modificar el tipo de empaquetamiento de un átomo pero no la capa a la que pertenecen y que existen átomos que cambian de empaquetamiento por desplazamientos de sus vecinos, no por que hayan cambiado ellos de posición relativa con respecto a los demás átomos.

Al igual que en el análisis Ackland se aprecia en las figuras (9.8) y (9.9) una zona de desorden en donde se pierden las capas originales, esta zona indica que tanto se deformó cada una de las nanopartículas debido al choque y que tan profunda llego la deformación real. Aquí puede apreciarse que en los choques simétricos el daño es, de igual forma simétrico. La exception es el choque de arista contra arista, en donde una nanopartícula sufre mayor deformación que la otra. En simulaciones con distintas nanopartículas primitivas se observo que la nanopartícula afectada alternaba, por lo que se puede considerar que en promedio las dos nanopartículas sufrirán la misma deformación. En los choques de orientación distintas la nanopartícula que sufre la mayor deformación siempre es

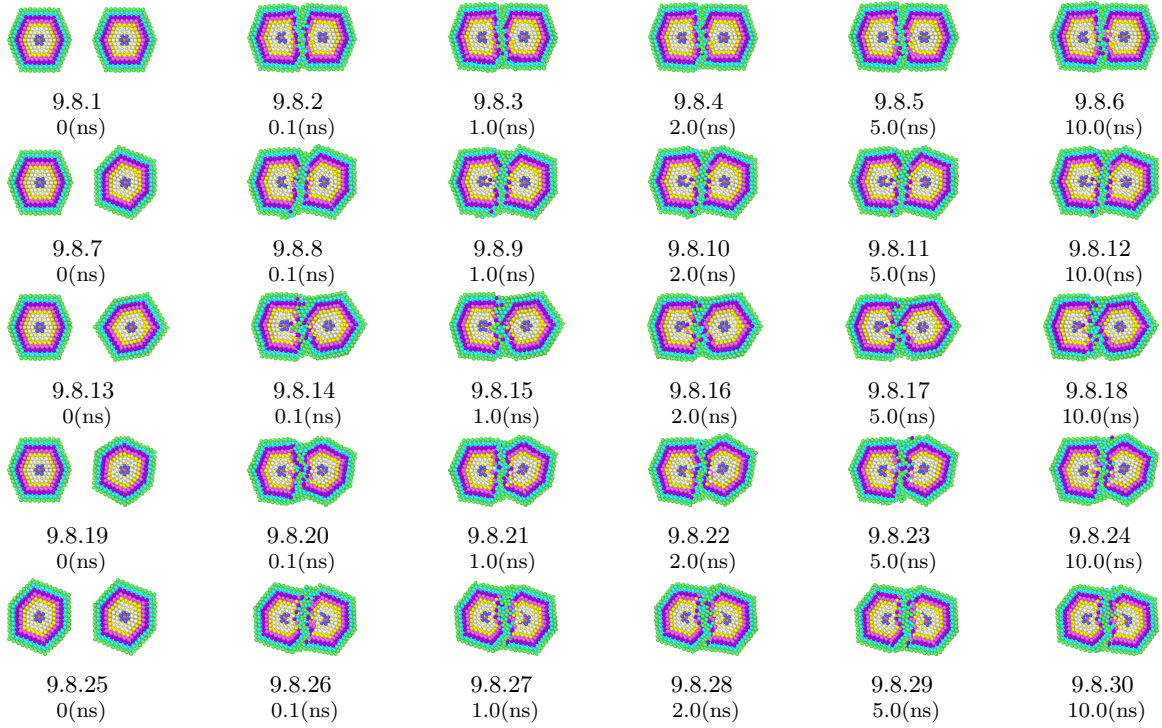


Figura 9.8: Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a 300(m/s) con un corte transversal y los átomos coloreados según las capas de cada una de las nanopartículas. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara.

la nanopartícula que tiene mayor área de contacto en un inicio. Dicho de otra manera, es como si la nanopartícula con menor área de contacto penetrara a la otra nanopartícula. Esto puede verse con gran claridad, debido a que la nanopartícula que penetra conserva un mayor número de capas completas y cerradas.

Cabe notar que la deformación de las capas que se da en un inicio se conserva durante todo el tiempo de la simulación, es decir, las capas no se van aumentando su desorden de una forma notoria conforme pasa el tiempo. Esto quiere decir que el aumento o la disminución del grado de desorden visto en el análisis Ackland se debe a acomodados de átomos y no a difusión o grandes desplazamientos de los mismos. Cabe destacar el caso del choque vértice contra vértice en la figura (9.9.13). En esta configuración se vio anteriormente que de los 5(ns) a los 10(ns) hay un cambio grande tanto de la estructura interna como de la estructura externa. El observar con detenimiento las capas se nota que en el tiempo de 10(ns), mostrado en la figura (9.9.18), las capas se mantienen en la misma posición relativa, pero se desacomodan, perdiendo los planos que tenían anteriormente. Esto vuelve a indicar que hay un cambio estructural grande en esta configuración entre los 5(ns) y los 10(ns), lo cual coincide con lo visto tanto en el análisis de las nanopartículas completas como en el análisis



Figura 9.9: Evolución temporal de 5 orientaciones que se hicieron para la coalescencia de dos nanopartículas a $300(m/s)$ con un corte transversal y los átomos coloreados según las capas de cada una de las nanopartículas. El primer renglón es de la orientación de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

Ackland.

En los tres análisis hechos, que son el de las nanopartículas completas, el análisis Ackland y el análisis por capas, se puede ver que no hay suficiente energía inicial para modificar la estructura de las nanopartículas primitivas de forma que se genere una nueva nanopartícula. Aun en las configuraciones finales, se puede ver con claridad la estructura original de las dos nanopartículas que participaron en el choque. Es por esto que se requiere de una velocidad mayor para lograr generar las nanopartículas con las propiedades deseadas.

9.1.2. Análisis cuantitativo

En esta subsección se mostrará un análisis cuantitativo de los casos analizados con anterioridad de choques a velocidad de $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$. Para realizar dicho análisis cuantitativo se recurrirá a los niveles energéticos del sistema durante la simulación, así como la temperatura del

mismo. Se obtendrá la relación entre átomos de superficie y átomos interiores para los distintos casos, así como también se mostrará la cantidad de átomos que hay en cada empaquetamiento durante toda la simulación y las correlaciones que existen entre todas estas cantidades.

El primer análisis cuantitativo a hacer es ver el comportamiento de la temperatura y de la energía potencial por átomo. Estas dos cantidades son obtenidas directamente del archivo de salida de LAMMPS. Recordemos que la simulación se realiza en el régimen NVE, por lo que la energía total debe ser constante y dado que la temperatura es proporcional a la energía cinética, las gráficas de temperatura y de energía potencial deberían de tener una correlación negativa cercana a -1 . Debido a que la energía se mide por átomo y la temperatura es calculada en base a todo el sistema, las gráficas deben de tener una escala completamente distinta. Para todos los casos se verificó que la energía se conservará y se encontró que la variación más grande de la energía total en dos tiempos distintos fue menor que un 0.01 % de la energía total, por lo que podemos asumir que los resultados obtenidos tienen validez física.

En paralelo al análisis de la energía y la temperatura se realizó un análisis del empaquetamiento de los átomos durante toda la evolución de la simulación. Se sabe que el empaquetamiento ideal es el FCC para átomos de plata, pero que en nanopartículas de estos tamaños es necesario tener planos gemelos para alcanzar el mínimo energético. También sabemos que los átomos de superfine serán un porcentaje no despreciable del total de átomos involucrados en la simulación. En la figura (9.10) se muestra una gráfica con la evolución de la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos detectados por el método Ackland, así como la temperatura del sistema en todo momento y la evolución de la energía por átomo. Esto se presenta para el choque de arista contra arista con la velocidad de 0(m/s), 100(m/s) y 300(m/s).

Hay que mencionar que la cantidad de átomos empaquetados de forma FCC en la suma de las dos nanopartículas primitivas es de 1400 y la cantidad de átomos que se encuentran en planos gemelos, es decir empaquetamiento HCP, es 1428. En las nanopartículas primitivas solo deben de existir dos átomos que tengan el empaquetamiento icosaedral que son los respectivos centros de cada una de ellas y no debe de haber ningún átomo que tenga un empaquetamiento BCC. Antes del primer contacto entre las nanopartículas primitivas, deben de haber 1284 átomos sin empaquetamiento definido, que son en este caso particular los átomos de superficie.

En la gráfica (9.10.1) puede observarse que la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos para los choques a 0(m/s) es bastante estable durante toda la simulación, después de los primeros 0.1(ns), lo cual concuerda con lo visto en la figura (9.2.2). así las cantidades de empaquetamiento son muy similares a las originales, quedando los átomos FCC entre 1420 y 1380, los átomos HCP entre 1380 y 1350, los átomos BCC oscilan entre 50 y 80, los átomos con empaquetamiento icosaedral van de 2 a 10 y los átomos sin empaquetamiento definido oscilan entre 1250 y 1290. A pesar de que la cantidad de átomos sin empaquetamiento definido se mantiene en los mismos ordenes de magnitud, la cantidad total de átomos en la superficie es menor que en las dos

nanopartículas primitivas. Haciendo un conteo de los átomos totales en la superficie de la estructura final se sabe que los átomos de superficie oscilan entre 1230 y 1240. El resto de los átomos que no tiene empaquetamiento son átomos desordenados en el interior de la estructura.

Los resultados muestran que la cantidad de átomos con empaquetamiento FCC se mantuvo. Esto se debe a que la mayoría de los átomos no pierden su empaquetamiento original. También hay una zona en donde los átomos que tenían empaquetamiento FCC se desordenan, pero como compensación hay una zona en el perímetro del área de contacto, en donde átomos que eran de superficie y que pertenecían a planos gemelos, adquieren un empaquetamiento FCC. Con respecto a los átomos con empaquetamiento HCP, es decir los átomos que pertenecen a los planos gemelos, el total se ve reducido durante la evolución de la simulación. Los átomos que dejan de ser HCP se convierten en átomos BCC e icosaedrales, que en este contexto se consideran átomos desordenados.

En las gráficas (9.10.2) y (9.10.3) se ve la temperatura y la energía por átomo del choque a $0(m/s)$, respectivamente y se puede notar con claridad que ambas cantidades son muy estables después del primer nanosegundo. Se nota como ambas cantidades físicas no cambiaron mucho a partir de su valor inicial. La temperatura inicial del sistema es de $300K$ debido a que no hay ninguna velocidad adicional a la velocidad térmica de cada uno de los átomos, pero después del choque la temperatura sube a un valor promedio de $336K$. Esta diferencia de temperatura se debe a que al momento del choque la energía potencial que existe en los átomos de superficie que se convierten en átomos internos se traduce en energía cinética. Esta energía se ve reflejada en el desorden de ciertos átomos.

En la gráfica (9.10.4) se pueden apreciar la cantidad de cada uno de los empaquetamientos de átomos para el choque que se da a $100(m/s)$ de una colisión de arista contra arista. Se puede observar que la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos es muy estable después del primer nanosegundo de simulación, a excepción de un salto que hacen los átomos con empaquetamiento HCP alrededor del tiempo $2(ns)$. Este salto se da debido a que un plano gemelo se formó en ese momento. Este cambio de empaquetamiento en una zona de la nanopartícula tiene como consecuencia que los átomos en empaquetamiento FCC disminuyan, al igual que los átomos desordenados de BCC, icosaedrales y sin empaquetamiento. El aumento de átomos en planos gemelos es de alrededor de 30. Después de este cambio la cantidad de átomos con empaquetamiento FCC oscilan entre 1370 y 1420, los átomos con empaquetamiento BCC oscilan entre 40 y 80, los átomos icosaedrales van de 2 a 10, los átomos HCP van de 1380 a 1420 y los átomos que no tiene empaquetamiento definido van de 1250 a 1280. De nuevo puede verse que los átomos FCC se mantienen casi constantes, debido a que los átomos que pierden esa estructura debido al choque se compensan con los átomos que tenían empaquetamiento HCP y/o que no tenían empaquetamiento y que quedaron adentro de la estructura empaquetados de forma FCC. Es por esta misma razón que los átomos HCP disminuyen. Los átomos sin empaquetamiento, como ya se ha mencionado, son en un principio los átomos de

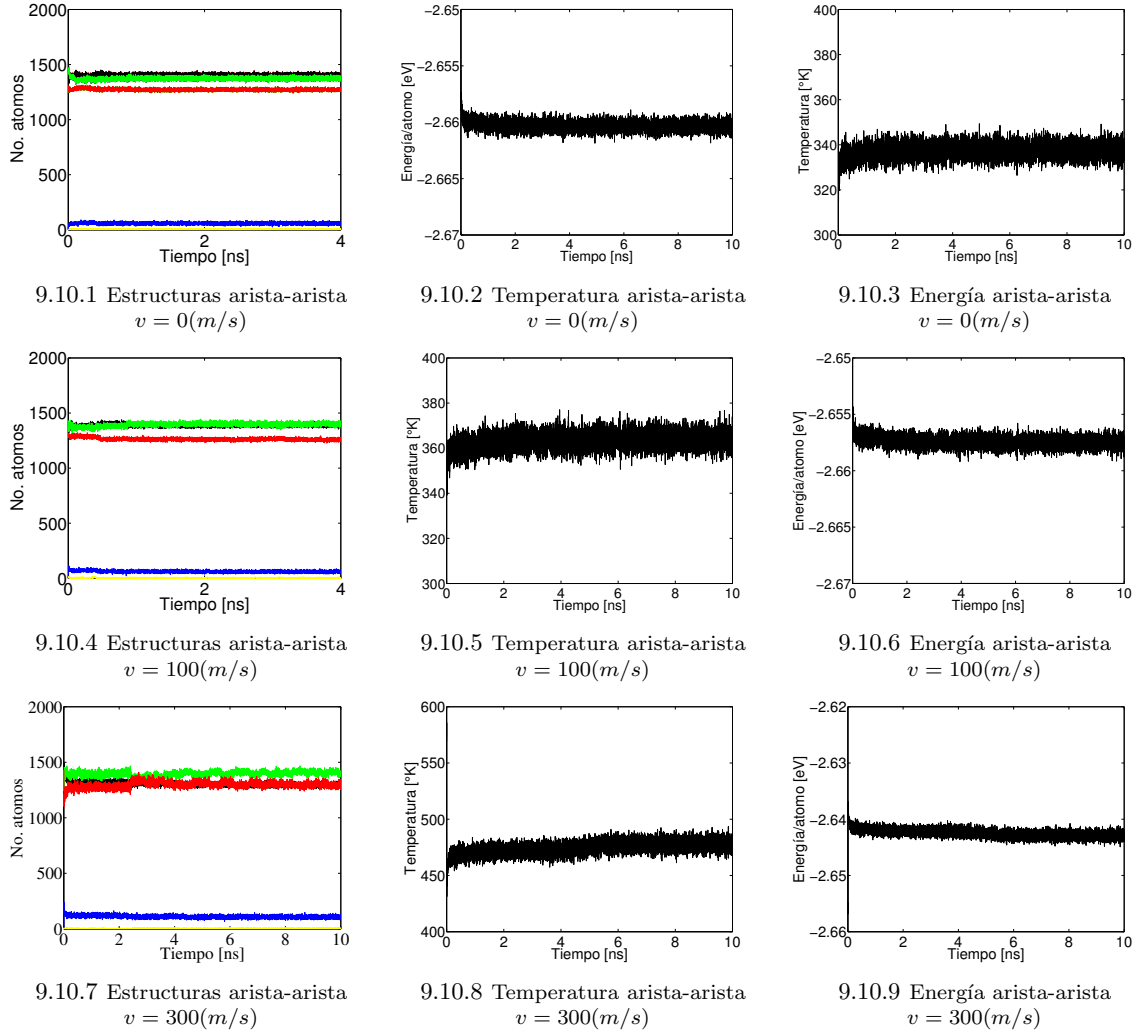


Figura 9.10: En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, de un choque con orientación arista contra arista a tres velocidades distintas.

La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. El primer renglón es a velocidad de $0(m/s)$, el segundo a $100(m/s)$ y el tercero a $300(m/s)$. Puede notarse como entre mayor sea la velocidad, son mayores las perturbaciones en cada una de las gráficas.

superficie. Debido a que los átomos de superficie disminuyen de 1284 a 1240 aproximadamente, el resto de los átomos sin empaquetamiento definido son átomos desordenados en el interior de la nanopartícula. De igual forma se puede ver en la figura (9.10) como los átomos BCC y los icosaedrales son átomos que adquieren estos empaquetamientos debido al desorden que hay en ciertas regiones de la nanopartícula.

Ahora se hablará de la temperatura y la energía por átomo del choque a $100(m/s)$ éstas se muestran en las gráficas (9.10.5) y (9.10.6) respectivamente. Al igual que en el choque a $0(m/s)$ se ve que

estas dos cantidades físicas se mantienen muy estables después de $2(ns)$ de la simulación. La temperatura del sistema va aumentando gradualmente en los dos primeros nanosegundos de la simulación, para luego estabilizarse. Esto quiere decir que el cambio que sucedió en los átomos HCP en ese momento generó la estabilidad de la estructura de la nanopartícula. La temperatura inicial del sistema es de $345K$. Esto es debido a que la velocidad que se le agregan a las nanopartículas, es reconocida en LAMMPS como velocidad térmica, por lo que considera que cada una de las nanopartículas tiene una energía cinética correspondiente a esta temperatura, a pesar de que la temperatura, con respecto al centro de masas de cada nanopartícula es de $300K$. La temperatura final del sistema es de alrededor de $365K$. La diferencia de energía se debe a la energía potencial que se perdió en el momento del choque. También puede verse que al ser un choque completamente inelástico, la energía que se pierden los centros de masa, se transforma en temperatura y en deformaciones estructurales dentro de la nanopartícula.

Para todos las orientaciones y con las distintas nanopartículas primitivas se encontraron resultados con características similares para las velocidades de $0(m/s)$ y $100(m/s)$. En todos los casos la cantidad de átomos en los empaquetamientos variaba muy poco de la distribución de los empaquetamientos en las nanopartículas primitivas, y dicha cantidad se mantenía estable durante la mayor parte de la simulación. De igual manera las temperaturas y las energías potenciales por átomo se mantiene estables durante la simulación. En los choque a $100(m/s)$ existen algunas perturbaciones como las vistas en la figura (9.10.4) pero dichas perturbaciones son muy pequeñas y representan cambios de muy pocos átomos en la estructura. Estos resultados son congruentes a los resultados vistos en las figuras (9.2.6), (9.2.8) y (9.2.9), en donde se nota con claridad que la mayor parte de los átomos mantienen la misma estructura que en su nanopartícula primitiva correspondiente y que la energía del choque no generaba grandes cambios en las configuraciones originales.

Ahora se hablará de los resultados obtenidos en los choques a $300(m/s)$. Estos resultados tienen características diferentes a los resultados de los choques a velocidades de $0(m/s)$ y $100(m/s)$. En la gráfica (9.10.7), se puede apreciar la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos en un choque de arista contra arista a $300(m/s)$. En este caso los valores de los empaquetamientos no son estables, durante la simulación. Los átomos con empaquetamiento FCC comienzan en alrededor de 1420 y los átomos HCP comienzan siendo unos 1300. Alrededor del tiempo de $2.5(ns)$ hay un cambio brusco y los átomos FCC disminuyen a 1370 y los átomos HCP aumentan a 1350. Este cambio indica que una sección grande de la nanopartícula generó un plano gemelo. En ese momento, los otros tipos de empaquetamientos no se ven afectados de manera inmediata, aunque los átomos BCC comienzan a disminuir muy ligeramente, así como los átomos sin empaquetamiento definido. En el resto de la simulación los átomos FCC comienzan a aumentar de manera irregular, hasta llegar de nuevo a los niveles de 1420. Los átomos HCP se mantienen alrededor de 1350, lo que quiere decir que los nuevos átomos que se acomodan en estructura FCC deben de ser átomos que tenían estructura BCC o no tenían empaquetamiento definido.

Al observar la gráficas (9.10.8)y (9.10.9) que muestran la temperatura y la energía potencial por átomo para este caso, se ve que hay un cambio en ambas gráficas alrededor de los 5(*ns*) de simulación. En este momento la temperatura sube de un promedio de 470K a 480K. Esto quiere decir que la estructura debió de haber alcanzado un nivel de estabilidad mayor aunque en ese mismo momento no hay nada particularmente revelador en la gráfica de estructuras. La temperatura inicial en esta simulación fue de 570K debido al efecto ya mencionado sobre la velocidad de choque que es interpretada como velocidad térmica por LAMMPS.

A fin de tener un análisis cuantitativo completo, que muestre las diferencias entre los choques en distintas orientaciones se mostrará en la figura (9.11) y en la figura (9.12) los resultados de la evolución del empaquetamiento de los átomos, así como la temperatura y la energía potencial por átomo en cada momento de la simulación, para los choque a 300(*m/s*). Al observar las gráficas de estructuras se puede ver que en todos los casos siempre los átomos FCC son mayor cantidad que los átomos HCP. Los átomos FCC terminan estando siendo entre 1450 y 1500, mientras que los átomos HCP terminan en valores que van de los 1300 a los 1400. La diferencia promedio entre los átomos FCC y los HCP es de aproximadamente 100 átomos. Esto es contrario a lo que sucede en las nanopartículas primitivas en donde los átomos HCP son 28 más que los FCC. La diferencia se da pues después de la colisión, es relativamente fácil que los átomos se empaqueten de forma FCC, pero no de forma HCP. Entre mayor sea el volumen, la cantidad de átomos FCC aumentará en mayor proporción que los átomos HCP. En todos los casos se ve que los átomos FCC aumentan conforme evoluciona el sistema. En la mayoría de los casos el aumento se da de forma suave y muy ligera. La excepción a esto es el choque arista contra arista que tiene un cambio drástico como se muestra en la figura (9.11.1), y el choque de vértice contra vértice que tiene un cambio pronunciado y constante, visto en la figura (9.12.7). La cantidad de átomos con empaquetamiento FCC se mantiene por lo regular constante o con variaciones simétricas en la mayoría de los casos. Las excepciones son, de nuevo el choque de arista contra arista en donde la cantidad de átomos HCP aumenta de manera abrupta y el choque de vértice contra vértice en el que los átomos HCP disminuyen de forma constante. De hecho la gráfica (9.12.7) del choque vértice contra vértice, es la única en donde los átomos HCP empiezan siendo más que los FCC y durante la evolución, hay un cambio gradual que invierte las cantidades de átomos de unos con otros. También se alcanza apreciar en la misma gráfica que algo sucede alrededor de los 8(*ns*) de la simulación, en donde la gráfica del empaquetamiento HCP hace un movimiento extraño. Como ya se había visto en las figuras (9.7.14) y (9.7.17), el choque vértice contra vértice tiene cualidades distintas a las de la demás orientaciones.

En los 10 casos los átomos sin empaquetamiento definido se mantienen prácticamente constantes en todos los casos. La gran mayoría de estos átomos son átomos de superficie por lo que no sufren grandes cambios. Los átomos con empaquetamiento BCC pueden servir para indicar el nivel de desorden que existe en una nanopartícula y se ve que se mantiene prácticamente constante en la

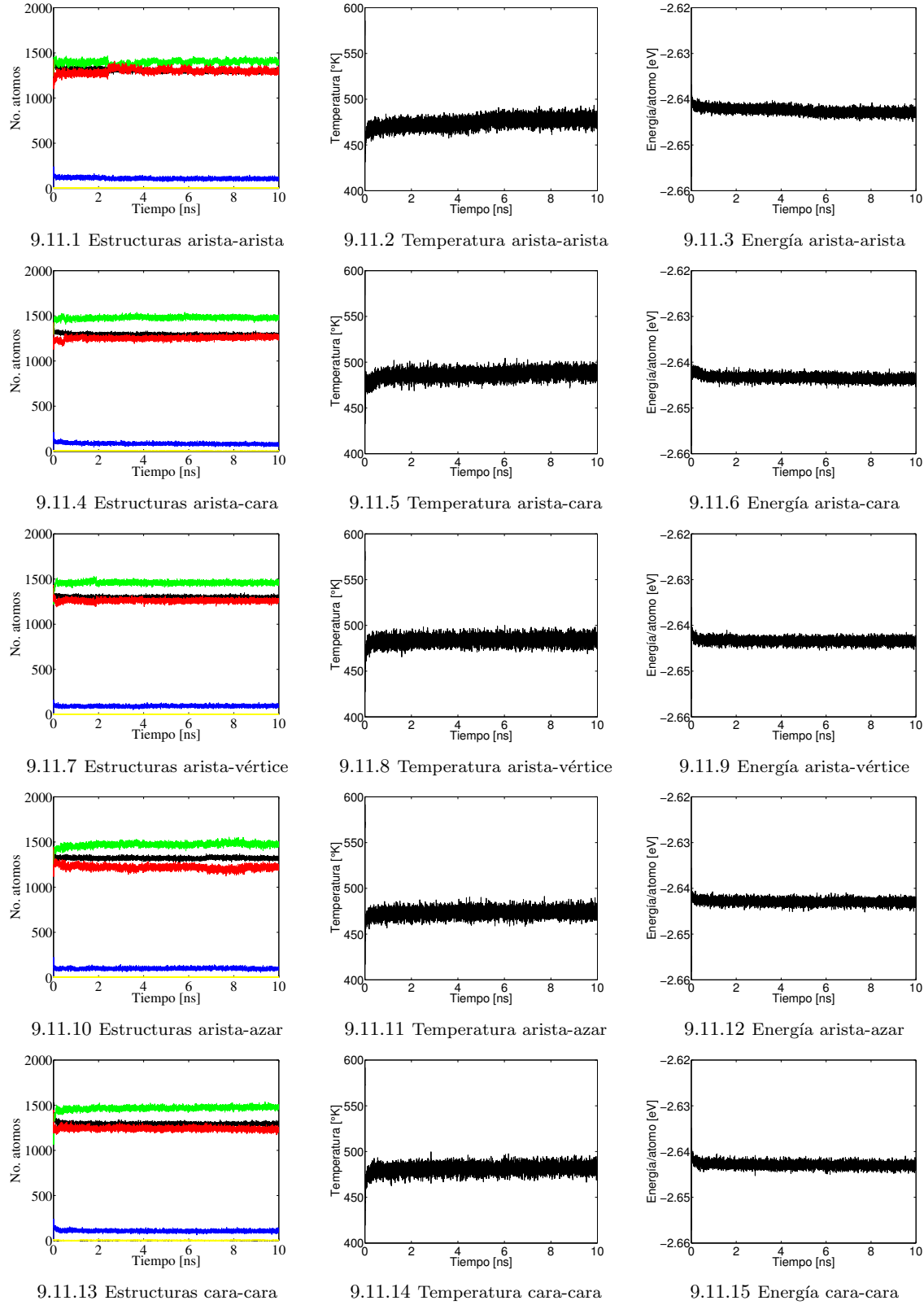


Figura 9.11: En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para 5 orientaciones distintas. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.

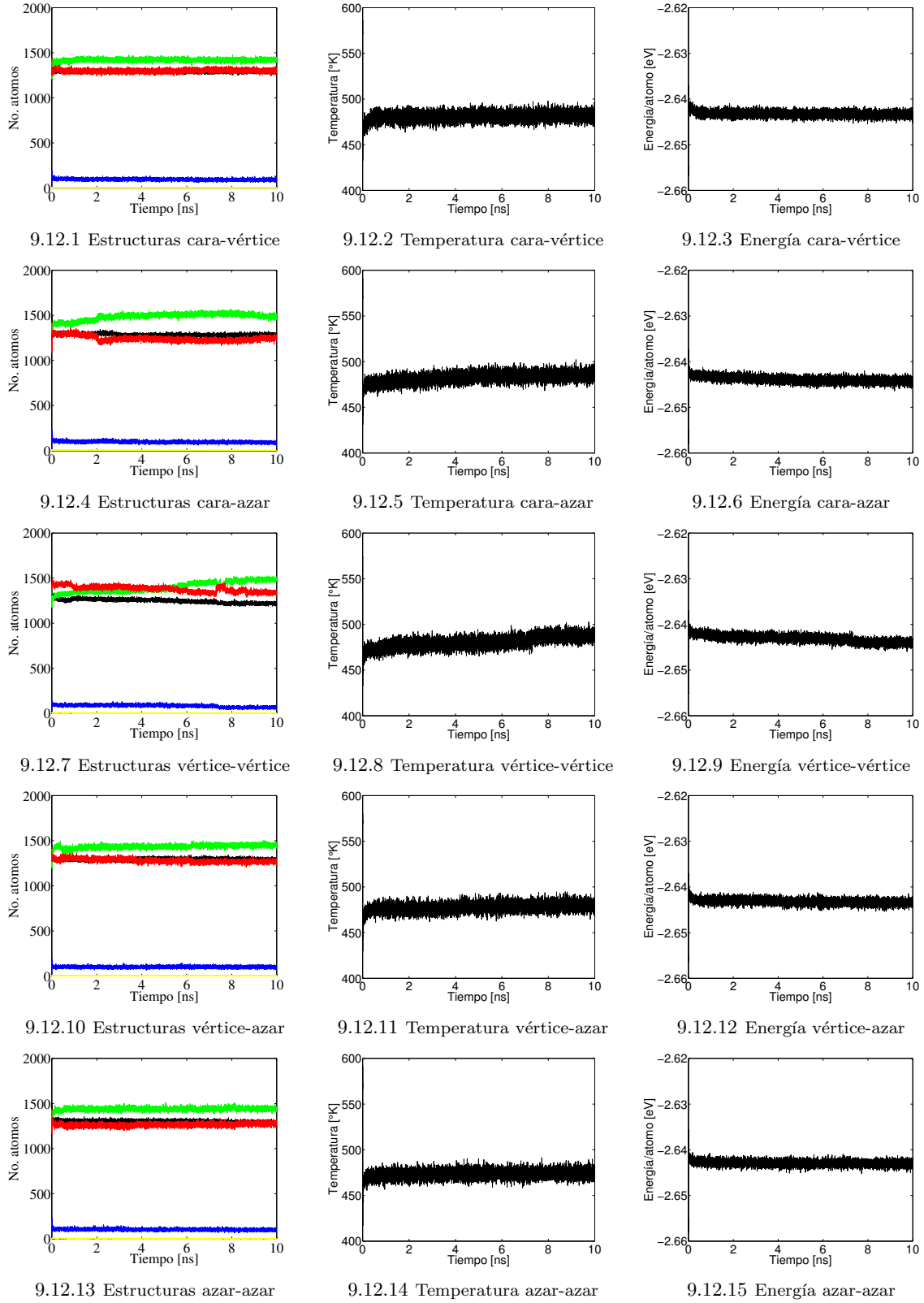


Figura 9.12: En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones más. La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.

mayoría de los casos, excepto en el choque de vértice contra vértice en donde tiene una disminución importante después del evento de los $8(ns)$.

Si se observa la temperatura y la energía potencial por átomo de los 10 casos propuestos, se puede ver que se mantienen muy estables durante la mayoría de dichos casos. En general se nota que la temperatura tiene las mismas tendencias que la cantidad de átomos con empaquetamiento FCC, sin incluir los cambios abruptos. Es decir, si la cantidad de átomos FCC tiende a subir, la temperatura sube de igual manera, pero si la cantidad de átomos FCC sube de forma repentina, la temperatura no hace lo mismo. De hecho cuando esto sucede la temperatura comienza a subir antes que cambie la cantidad de átomos FCC. Al obtener la correlación directa de la temperatura contra la cantidad de átomos FCC se obtienen un valores cercanos a cero. Esto se debe a que el ruido que existen en las dos gráficas es del orden de magnitud de los cambios que se dan en las mismas. Para disminuir este efecto se calcula una linea de tendencia para cada una de las gráficas. Esta linea de tendencia se obtiene promediando 10 puntos consecutivos alrededor del punto nuevo a obtener. De esta forma la desviación estándar disminuye más de un 50 % y se pueden calcular las correlaciones con un mejor significado físico. Al calcular la correlación de la linea de tendencia se obtienen correlaciones de alrededor de 0.7, lo que confirma las tendencias que se pueden se notan en la gráficas.

Al presentar estos resultados se confirma lo que se mencionó en el análisis cualitativo, la energía existente en los choque a $0(m/s)$, $100(m/s)$ y $300(m/s)$ no es lo suficientemente grande para generar grandes cambios estructurales y los cambios que se dan, suceden en los primeros nanosegundos después del choque, quedando con una estructura muy estable después. La única excepción a esto es el choque de vértice contra vértice en donde se nota que el sistema no ha llegado a un equilibrio energético y que probablemente siga sufriendo cambios después de $10(ns)$.

9.2. Coalescencia a velocidad $500m/s$

En una cámara de condensación de nanopartículas en gas inerte, los choques de nanopartículas más energéticos se dan a una velocidad máxima de $500(m/s)$ ²⁶. Esta energía, como se verá a continuación, es suficiente para que las nanopartículas primitivas pierdan su estructura original y se fundan en una nueva nanopartícula. Esta nueva nanopartícula tendrá propiedades estructurales y por lo tanto físicas, distintas a las nanopartículas primitivas.

9.2.1. Análisis cualitativo

En esta subsección se mostrarán las imágenes de la evolución de los 10 sistemas propuestos con una velocidad de choque de $500(m/s)$. Al igual que con las otras velocidades se realizará un análisis observando las nanopartículas completas, también a través de la difusión que tienen los átomos del cada nanopartícula después del choque, otro en base a el empaquetamiento detectado por el método

Ackland y uno más en base a el comportamiento de las capas de las nanopartículas primitivas.

Lo primero que se analizará, será la evolución de los 10 sistemas propuestos después del choque, con las dos nanopartículas primitivas completas y coloreadas de distinto color. Esto nos permitirá notar los cambios estructurales más obvios, la difusión de átomos en la superficie y las características de la superficie en general. Para este análisis se hará referencia en todo momento a las figuras (9.13) y (9.14). En dichas figuras se puede notar que en el momento del choque hay una difusión de átomos considerablemente mayor que con las velocidades menores. También se puede observar que esta difusión aumenta considerablemente para todos los casos, hasta llegar a desvanecer por completo la frontera en donde empieza una nanopartícula primitiva o termina la otra. Si se observa la evolución de cualquiera de los sistemas se puede notar que la difusión de los átomos en la superficie no se da de forma homogénea sino que hay zonas que en distintos momentos tienen una mayor difusión que otras. Esto se debe a que la energía que existe por la velocidad inicial se transforma en energía cinética en los átomos de la nanopartícula. Esta energía es suficiente para mover de su estado de equilibrio a unos átomos, pero no a todos, ni tampoco puede distribuirse de manera uniforme en toda la nanopartícula. Estas condiciones hacen que existan zonas de gran movimiento de átomos en donde estos se comportan como si estuvieran en un estado líquido. Las zonas de alto movimiento van cambiando de ubicación, pero por lo regular se encuentran siempre en la superficie de la nanopartícula. Esto tiene como consecuencia que la difusión superficial de átomos se da en ciertas zonas aisladas que van cambiando y después de un largo periodo de tiempo dan una apariencia homogénea. Un claro ejemplo de esto se puede ver en la figura (9.13.4) en donde se ve que los átomos de la parte superior de la nanopartícula se han emigrado de una forma muy clara, mientras que los átomos de la parte inferior conservan un acomodo casi idéntico al que poseían después del choque. Tres nanosegundos más tarde la migración aumento en la parte superior de la nanopartícula y se mantuvo prácticamente nula en la parte inferior, tal como se aprecia en la figura (9.13.5). Fenómenos parecidos pueden observarse en los otros sistemas.

A pesar de que en todos los casos existe una difusión alta de átomos, no en todos los casos dicha difusión se da con la misma intensidad. Un patrón que puede observarse es que entre mayor sea la diferencia de las áreas que entran en contacto en un inicio, mayor es la difusión que tendrá este sistema. De esta forma la mayor difusión parece darse después del choque de vértice contra orientación aleatoria, mientras que la menor difusión parece ser la que se da cuando colisionan la orientación aleatoria contra la misma orientación aleatoria.

Otra cosa que puede notarse con facilidad en todos los casos es que después de un tiempo las nanopartículas primitivas parecen haberse fundido en una nueva nanopartícula con planos de superficie bien definidos y distintos a los que existían anteriormente. La mayoría de las caras de las nanopartículas primitivas desaparecen y se forman caras nuevas. Esto no solo es cierto para la zona del choque sino también para caras opuestas a la zona del contacto. Esto es provocado por el exceso

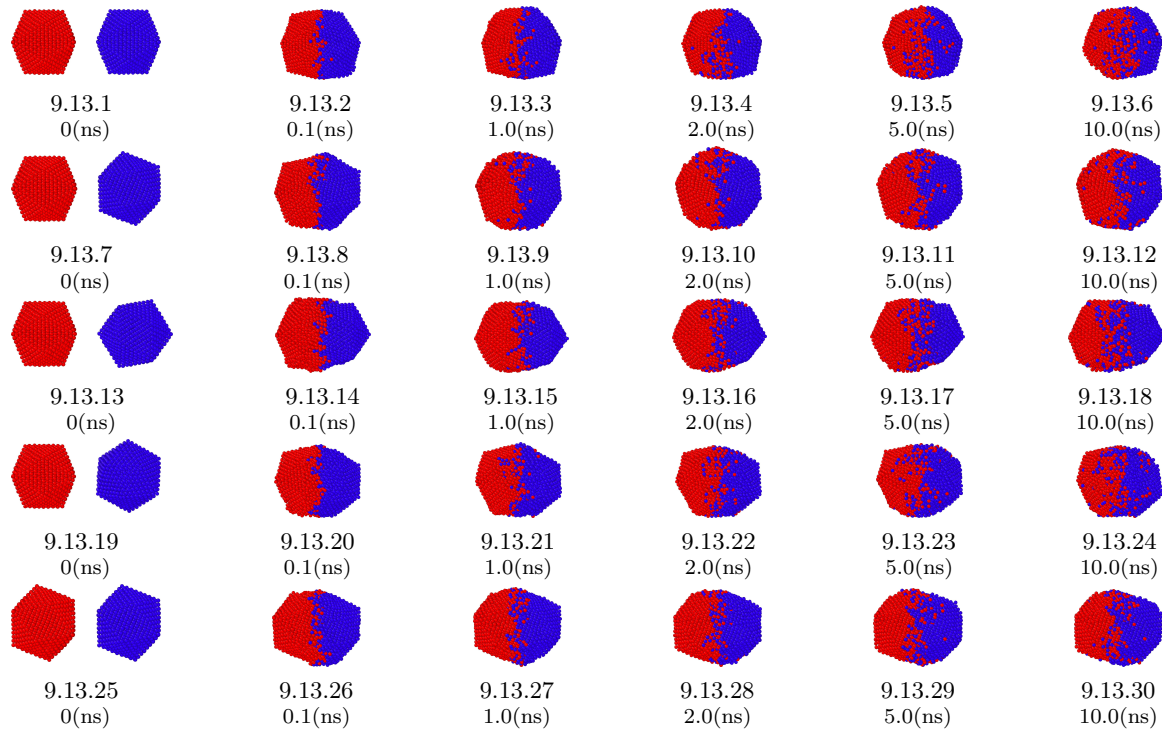


Figura 9.13: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según la nanopartícula primitiva a la que pertenecía. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.

de energía que el sistema tiene y que le permite mover muchos de los átomos a la vez, a fin de encontrar configuraciones más estables.

Una característica que se busco en todos los casos fue el tipo de planos que se formaban en las caras externas de la nanopartícula resultante. Cabe recordar que las nanopartículas primitivas tienen caras con planos (111) exclusivamente y dichos planos le confieren propiedades deseables a la nanopartícula de plata, tal como se mencionó en el capítulo (6). La cantidad de planos (111) que existen en cada momento de la simulación, no es practico mostrarlo en alguna figura, aunque se puede apreciar en la figura (??) que hay nanopartículas con planos superficiales deformes muy claros y hay otras con planos que parecen ser (111). En la mayoría de los casos las caras opuestas al choque conservaron los planos (111) justo después del contacto, aunque en algunos casos estos planos se perdieron en la evolución del sistema. No se vio alguna relación entre las orientaciones de los choques y la cantidad de planos (111) que tenía la nanopartícula resultante. Sin embargo si se nota que entre más compacta sea dicha nanopartícula, más planos con dichas características tendrá en sus caras.

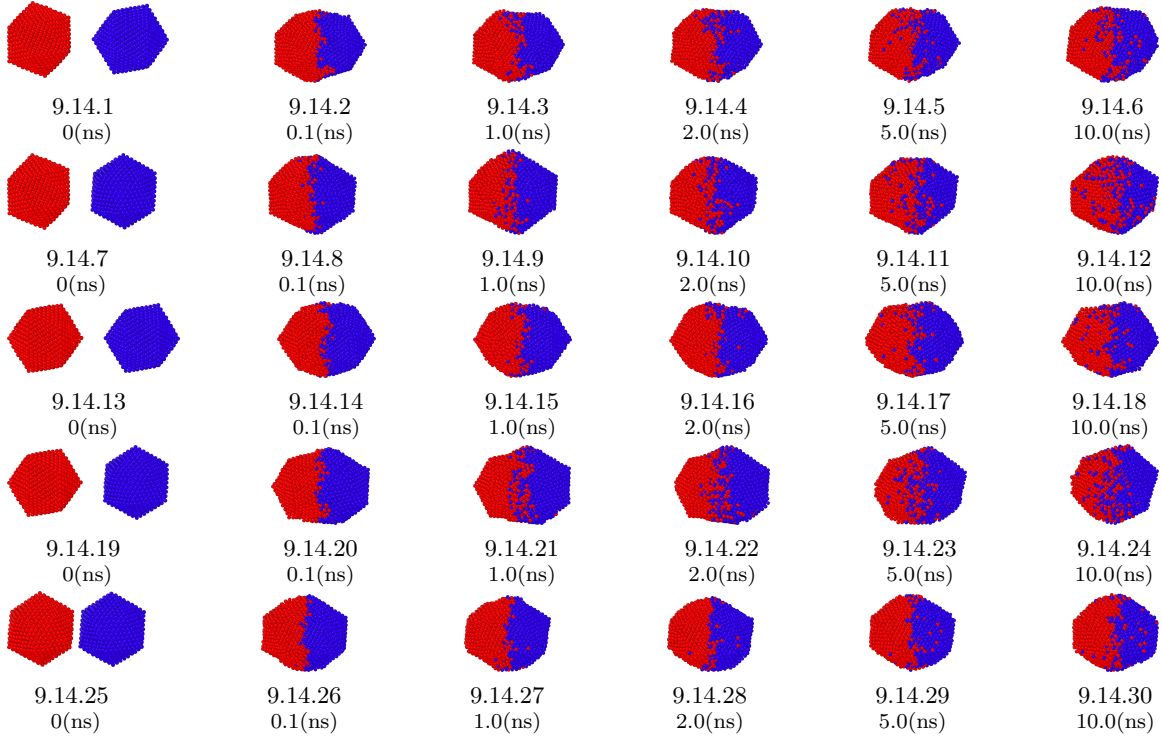


Figura 9.14: Evolución de las nanopartículas en 5 configuraciones distintas durante el choque a 500(m/s). Cada átomo de se colorea según la nanopartícula primitiva a la que pertenecía. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

Ahora se hará un análisis a partir de las figuras (9.15) y (9.16) en donde se puede ver el desplazamiento relativo de los átomos a partir de un corte transversal de las nanopartículas. En estas figuras se toma como referencia la configuración final y se colorean los átomos dependiendo de que tan alejados se encuentren de esta posición. Los átomos que estén alejados 3\AA o más están coloreados de color rojo, los átomos que estén en la misma posición que estarán al final de la simulación serán de color azul y los átomos que se encuentren a distancias intermedias entre estas dos se colorearán en una proporción roja y azul. Por lo tanto las zonas que estén de color rojo indican que tendrán grandes desplazamientos para llegar a su punto final, mientras que las zonas de color azul indican que los átomos de esa zona, van ya no van a tener un cambio significativo en su posición. Aunque podría ocurrir que una zona azul se desplace y luego regrese a su posición anterior, esto no ocurre en ninguna simulación, por lo que se puede afirmar que los átomos color azul son átomos que no tendrán desplazamientos significativos durante el resto de la corrida.

En la corrida con la configuración de arista contra arista puede verse en la figura (9.15.2) que 0.1(ns) después de la colisión los átomos de la parte superior derecha, adquieren su posición final y que esa zona va a tener poco movimiento en el resto de la corrida. Por otra parte los átomos de la

parte central, tendrán mucho desplazamiento. Después de $1(ns)$ casi todos los átomos han encontrado su posición final, excepto los átomos del centro y algunos en la superficie, como se puede ver en la figura (9.15.3). En toda la evolución temporal se puede notar como los átomos van acomodándose en su posición final, poco a poco. En el choque arista contra cara sucede un fenómeno similar. En el tiempo $0.1(ns)$ se puede ver en la figura (9.15.8) que los átomos en la mitad inferior de la nueva nanopartícula tienen ya su posición final, mientras que los de la mitad superior todavía están por acomodarse. En este caso los átomos se acomodan mucho más rápido pues en el tiempo de $1(ns)$ ya casi todos los átomos son de color azul, excepto por unos cuantos en el centro y en la superficie como se puede apreciar en la figura (9.15.9).

En los choques arista contra vértice, arista contra orientación aleatoria, cara contra cara, cara contra vértice y orientación aleatoria contra orientación aleatoria, se puede notar un comportamiento similar. A los $0.1(ns)$ después del choque los extremos derecho e izquierdo de la nueva nanopartícula tienen los átomos en una posición que se mantendrá más o menos estable durante el resto de la corrida y en el centro aparece una franja de átomos que van a tener desplazamientos a lo largo de la simulación. Esto se puede observar en las figuras (9.15.14), (9.15.20), (9.15.26), (9.16.2) y (9.16.26). Conforme la simulación avanza se puede observar que la franja va disminuyendo y la posición de los átomos en los extremos van consolidando sus posiciones. Al final de estos casos los extremos azules terminan tocándose y quedan unos pocos átomos todavía por desplazarse en el centro de la nanopartícula.

El choque de vértice contra orientación aleatoria es el que tiene un mayor desplazamiento de los átomos. Se puede ver en la figura (9.16.20) como en el tiempo $0.1(ns)$ la mayoría de los átomos están alejados de su posición final. Es hasta después del tiempo de $5(ns)$ mostrado en la figura (9.16.23) que los átomos de la parte superior de la nanopartícula encuentran su posición final.

En algunos casos se puede ver como aparecen planos atómicos con un color distinto a los átomos de su alrededor, como en las figuras (9.15.12), (9.16.3), (9.16.6) y (9.16.16). Esto sucede debido a los desplazamientos de los planos gemelos que ocurre durante la dinámica molecular. Estos desplazamientos serán comentados más adelante cuando se vea el análisis Ackland sobre las nanopartículas a partir de las figuras (9.17) y (9.18).

Ahora se mostrará el análisis hecho dados los resultados obtenidos por el método Ackland. Para este análisis se hará referencia en todo momento a las figuras (9.17) y (9.18), que muestran la evolución de las 10 orientaciones propuestas, coloreando los átomos según los resultados del método Ackland y haciendo un corte transversal a fin de entender mejor la estructura interna de cada una de las nanopartículas.

Lo primero que se puede notar en el análisis Ackland es el hecho que la mayor parte de la estructura de las nanopartículas primitivas se pierde en el momento del choque. Esto es cierto para todos los casos, aunque hay algunos en los que se conserva un poco más de la estructura original de las nanopartículas que en otros. En todos los casos se puede ver que existe una zona de desorden

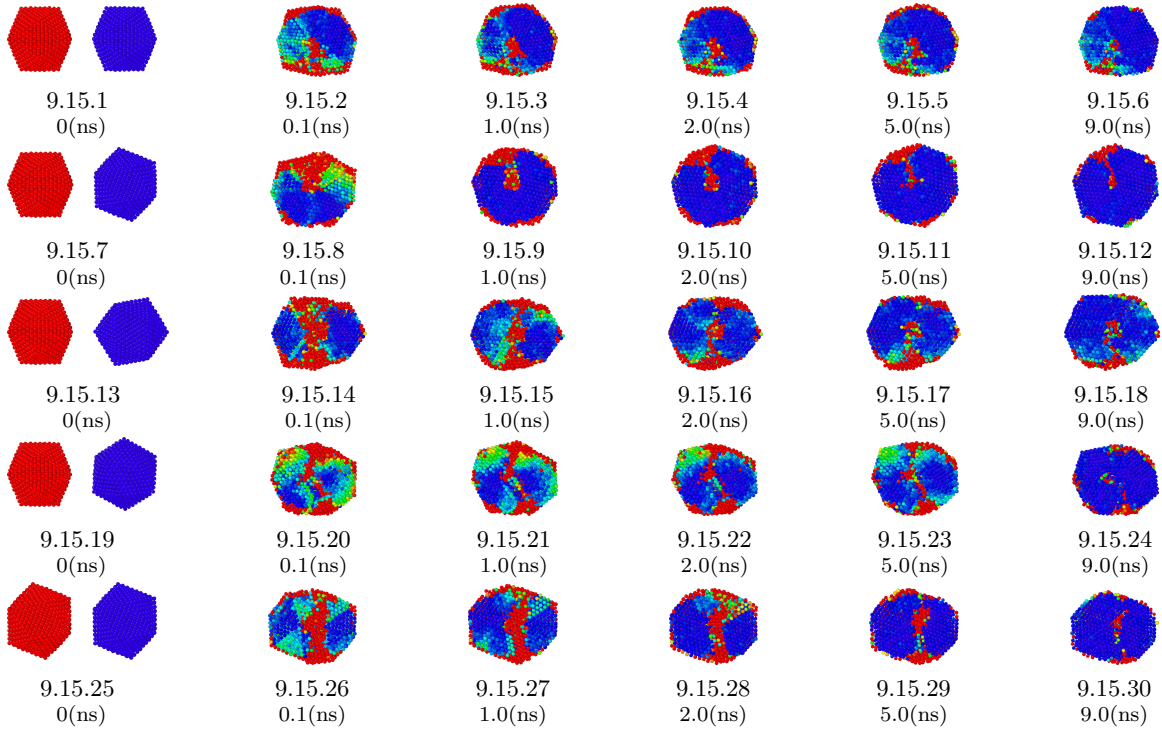


Figura 9.15: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a 500(m/s). Cada átomo de se colorea según el desplazamiento que tiene con respecto a su posición final después de 10(ns). Entre más rojo sea el átomo significa que tiene un mayor desplazamiento y entre más azul sea significa que se encuentra en su posición final. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.

en el centro de la nueva nanopartícula. En todos los casos, el desorden llega más allá del centro de las nanopartículas primitivas. Esta zona de desorden va disminuyendo en todos los casos y se va esparciendo en todo el volumen de la nanopartícula. Conforme los átomos desordenados disminuyen, comienzan a surgir nuevas estructuras de planos gemelos en las nanopartículas generadas. En algunos casos los nuevos planos generados coinciden con los anteriores y de esta forma se produce una estructura estable y bien definida. Cuando esto sucede, los nuevos planos convergen en algún punto central, formando un nuevo centro bien definido de la nanopartícula. En otros casos, los planos gemelos que se forman no convergen en un centro común, quedando la nanopartícula resultante con una estructura deformada.

Viendo el detalle de las figuras en el análisis Ackland, se puede observar que los planos gemelos, buscan acomodarse para que su centro coincida uno con otro. Esto se ve claramente en las figuras (9.17.8) y (9.17.9) en donde se ve que el plano gemelo que se encuentra a la izquierda de la nanopartícula se desplaza a fin de alinearse con el plano gemelo que está a la derecha de dicha nanopartícula. En este caso, el cambio del plano se da al desplazarse el plano gemelo original de

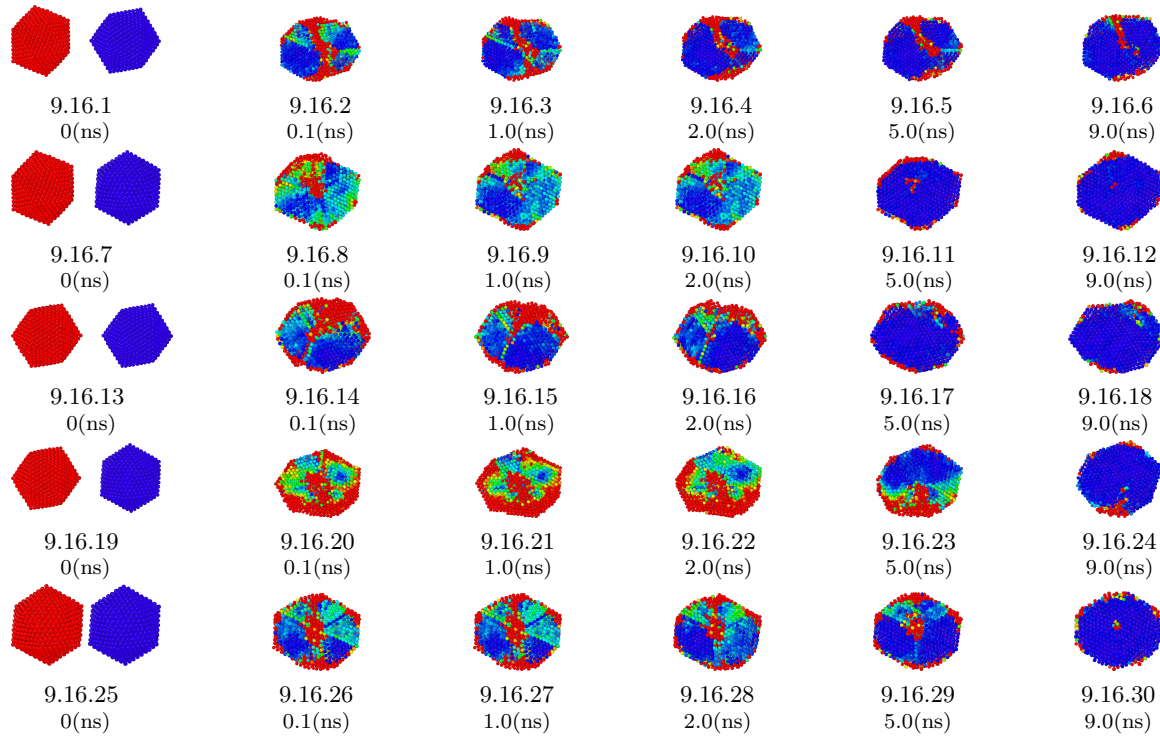


Figura 9.16: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Cada átomo de se colorea según el desplazamiento que tiene con respecto a su posición final después de $10(ns)$. Entre más rojo sea el átomo significa que tiene un mayor desplazamiento y entre más azul sea significa que se encuentra en su posición final. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

tal manera que los átomos que lo formaban queden con un empaquetamiento FCC y los átomos del plano superior tengan las características de un plano gemelo. Esto generó mayor estabilidad en la estructura de la nanopartícula al hacer que los planos gemelos convergieran en un solo punto.

Este fenómeno de desplazamiento de planos, puede verse en todas las configuraciones, en mayor o menor medida. Algunas veces los planos intentar rotar a fin de alinearse, siendo este un mecanismo muy poco efectivo dado que implica rotar gran parte de los átomos de la nanopartícula. Un ejemplo de este acomodo es la transición entre la figura (9.18.23) y (9.18.24) en donde se ve que el plano localizado a la izquierda de la partícula, rota ligeramente a fin de alinearse con el plano del extremo derecho.. Hay ocasiones en que un desplazamiento de átomos que provoca que los planos gemelos se trasladen de un conjunto vecino de átomos a otro. Esto es lo más común que suceda dado que requiere muy poca energía para realizar un desplazamiento de este tipo. Un claro ejemplo se puede notar entre las figuras (9.17.27) y (9.17.28) donde se puede notar que el plano de la izquierda superior de la nanopartícula se traslada dos planos de átomos hacia arriba para generar un centro común a la

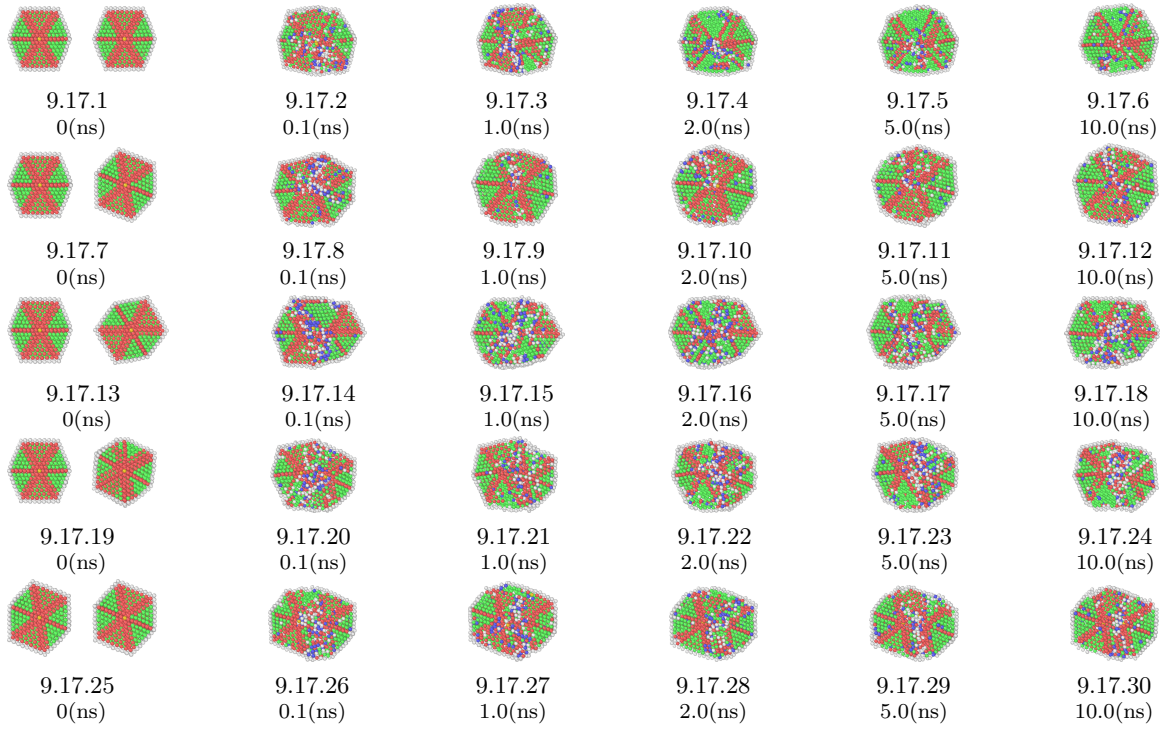


Figura 9.17: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a 500(m/s). Los átomos se colorean según el tipo de empaquetamiento detectado por el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los rojos son HCP, es decir, son los planos gemelos, los azules son BCC, los celestes son icosaedrales y los blancos son átomos sin empaquetamiento. Los átomos BCC y sin empaquetamiento pueden ser considerados átomos desordenados. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.

mitad de los planos de dicha nanopartícula. También puede ocurrir que ciertos acomodos de los átomos provoquen que desaparezcan o aparezcan planos gemelos en regiones en donde antes no existían. Esto se puede notar en la diferencia de las figuras (9.18.16) y (9.18.17) donde los planos gemelos de la parte superior izquierda de la nanopartícula desaparecieron por completo, mientras que en la transición entre la figura (9.18.22) y la figura (9.18.24) aparece un plano gemelo con una orientación vertical, en la parte inferior de la nanopartícula. En todos los casos que un desplazamiento, rotación, generación o desaparición de un plano gemelo sucede, el nivel de desorden de la nanopartícula en general tiende a disminuir, lo que indica que hay menos energía cinética disponible, dado que los átomos tienen una mejor acomodación estructural. Debido a esto se puede ver que las nanopartículas que no logran generar un nuevo centro de convergencia para los planos gemelos, tienen mayor desorden y dicho desorden está localizado en la zona en donde debería de generarse el centro. Las distintas simulaciones que se corrieron con nanopartículas primitivas diferentes, arrojaron resultados casi idénticos, variando únicamente un poco el tiempo en que se tardaron en acomodar los planos.

Una característica que puede relacionarse con los resultados presentados en el análisis de las

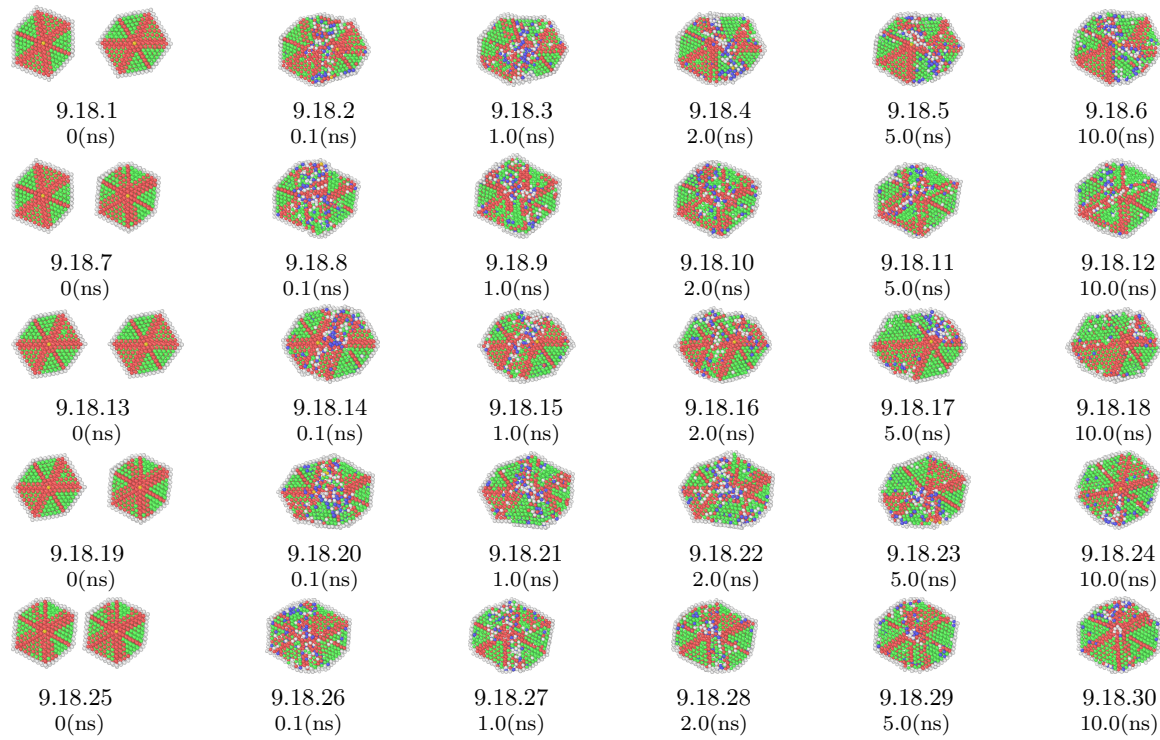


Figura 9.18: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según el tipo de empaquetamiento detectado por el método Ackland. Los átomos verdes son FCC, los rojos son HCP, es decir, son los planos gemelos, los azules son BCC, los celestes son icosaedrales y los blancos son átomos sin empaquetamiento. Los átomos BCC y sin empaquetamiento pueden ser considerados átomos desordenados. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

nanopartículas completas, es que el nivel de difusión de átomos en la superficie no está relacionado con el acomodo final de la estructura. Sin embargo esta relacionado con el nivel total de desorden que existió durante la simulación. En los casos en que el análisis Ackland muestra que durante la simulación existió un grado alto de desorden, se ve que existió un alto grado de difusión de átomos en la superficie de la nanopartícula, independientemente si la configuración final estuvo muy ordenada o no.

A continuación se hará un análisis en base a las capas de las nanopartículas primitivas. Este análisis permitirá apreciar el nivel de deformación real que sufrió cada una de las nanopartículas en el momento del choque y en la evolución del sistema. También nos dará una idea de cual es la difusión que existe en el interior de la nanopartícula, así como de lo ocurrido con las capas externas y su acomodo al momento del choque. Para realizar este análisis en todo momento se hará referencia a la figura (9.20), que muestra la evolución de las 10 configuraciones propuestas, haciendo un corte transversal y coloreando los átomos según la capa a la que pertenecen en su nanopartícula primitiva

correspondiente.

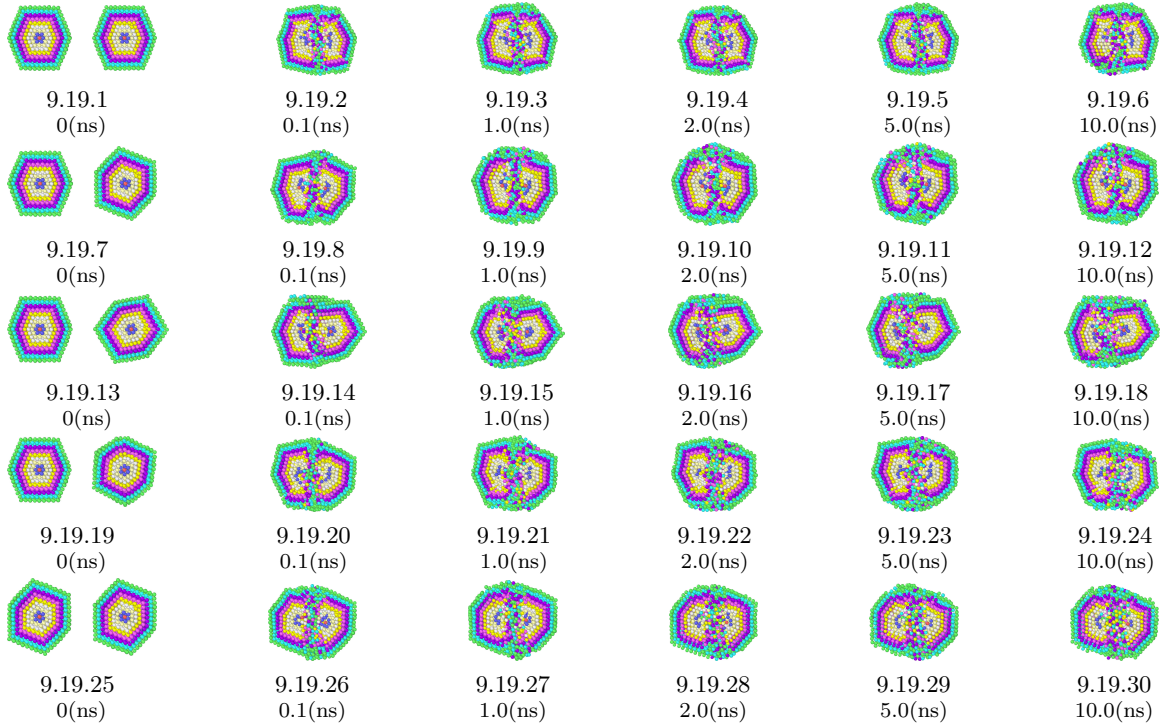


Figura 9.19: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a 500(m/s). Los átomos se colorean según la capa a la que pertenecen en su nanopartícula primitiva. El primer renglón es una colisión de arista contra arista, el segundo es de arista contra cara, el tercero es arista contra vértice, el cuarto es un choque de arista contra una orientación aleatoria y el quinto es el choque de cara contra cara, el sexto de cara contra vértice.

Al ver el momento del choque en todas las configuraciones, lo primero que se puede notar es el hecho que la mayor parte de la estructura de las nanopartículas primitivas sufrió una deformación considerable. Dicha deformación va del punto de contacto hasta más allá del centro en la mayoría de los casos. Estas deformaciones son prácticamente simétricas para las dos nanopartículas, con una leve tendencia a tener menos deformación por parte de las capas de la nanopartícula primitiva que tuvo menor área de contacto en un inicio. Cabe notar que las capas parecen abrirse después del contacto. Es decir, que los átomos que se encuentran en el centro del área de contacto, son empujados hacia la superficie en todos sentidos, y muy pocos, quedan atrapados en la mitad de la nueva nanopartícula. Esto tiene como consecuencia que en el centro, la nueva nanopartícula tenga dos o tres capas más que las nanopartículas primitivas. Estas capas están formadas por los átomos que fueron empujados a la superficie por el choque.

Al ver la evolución del sistema puede verse como las capas continúan perdiendo orden, aunque en una menor medida. Como ya se ha explicado, la diferencia entre el cambio notorio en el análisis Ackland y el poco cambio en el análisis por capas, se debe a que pequeños cambios en la posición

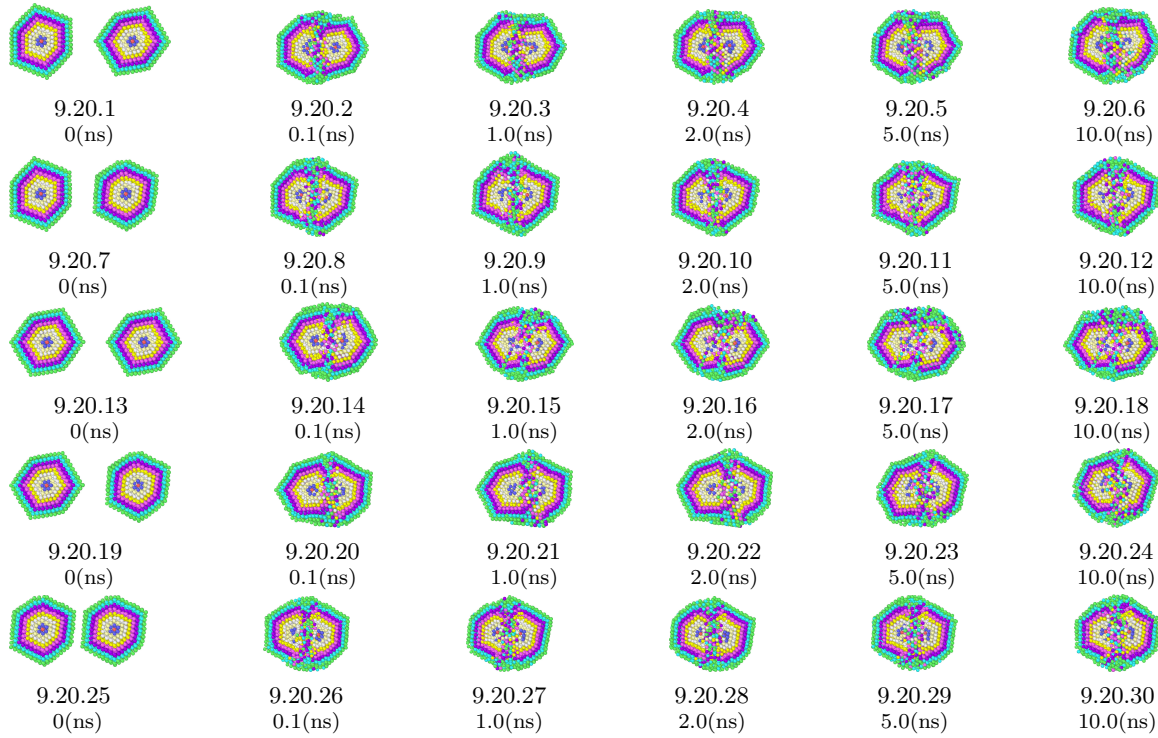


Figura 9.20: Evolución de las nanopartículas en 5 casos distintos durante el choque a $500(m/s)$. Los átomos se colorean según la capa a la que pertenecen en su nanopartícula primitiva. El primer renglón de cara contra vértice, el segundo el de cara contra la orientación aleatoria, el tercero es vértice contra vértice, el cuarto es vértice contra la orientación aleatoria y el quinto es orientación aleatoria contra orientación aleatoria.

de los átomos tienen un gran impacto en el tipo de empaquetamiento de los átomos, pero no en la estructura de capas, además que el método Ackland depende de la posición de los vecinos, por lo que si un átomo tiene una posición inestable puede cambiar el empaquetamiento de los átomos vecinos aunque estos no cambien de posición. Cabe notar que la difusión de átomos en el interior de la nanopartícula es proporcional a la difusión de los átomos vista en la superficie de la misma, aunque de una magnitud menor. Esto nos indica que la energía cinética que tienen los átomos después de la colisión se distribuye más en la superficie, pero alcanza a afectar a los átomos internos.

Al juntar los resultados de los tres análisis se puede ver que a $500(m/s)$ el choque de dos nanopartículas primitivas, produce una nueva nanopartícula con algunas características heredadas de dichas nanopartículas primitivas, pero otras características estructurales completamente diferentes. La característica más notoria en este sentido es el hecho que en algunas configuraciones las nuevas nanopartículas alcanzan a formar un nuevo centro independiente de los centros originales. Se puede ver que las nanopartículas que generaron un centro nuevo bien definido, fueron más compactas y presentan más caras con planos (111), por lo que se puede suponer en este punto que este tipo de orientaciones son deseables.

9.2.2. Análisis cuantitativo

En esta subsección se buscará hacer un análisis cuantitativo que soporte las conclusiones hechas en el capítulo (9). Para formular estas conclusiones se recurre al análisis de la relación volumen contra superficie de las nanopartículas. También se analizará la energía potencial por átomo, así como la temperatura en todo momento. De igual forma se mostrarán los datos que indican la cantidad de átomos que están en cada una de los tipos de empaquetamiento detectados por el método Ackland.

En las figuras (9.21) y (9.22) se muestra la evolución de la cantidad de átomos que existe en cada uno de los empaquetamientos, esto para cada una de las 10 distintas orientaciones de choque propuestas a velocidad de 500(m/s). También se muestra la evolución de la temperatura y la energía por átomo correspondiente a cada una de las orientaciones propuestas. En estos casos puede notarse con claridad que las cantidades físicas graficadas no son estables en la mayor parte de las orientaciones de choque. También se puede ver en todos los casos que la proporción de átomos en para cada empaquetamiento termina siempre teniendo el mismo orden, siendo los átomos FCC los que tienen mayor porcentaje, seguidos por los átomos que no tiene empaquetamiento definido, siguiendo los átomos pertenecientes a los planos gemelos, es decir con empaquetamiento HCP. Bastante más abajo se encuentran los átomos BCC y los átomos con empaquetamiento icosaedral.

Debido a la naturaleza de los choques cada una de las gráficas tiene detalles a mencionar de manera individuales, por lo que ahora se mencionaran cada uno de los casos de manera independiente, mencionando al final las generalidades que se encontraron.

El choque con la orientación arista contra arista muestra un comportamiento bastante estable después del tiempo 4(ns). Los átomos con empaquetamiento FCC se mantienen estables alrededor de 1500, oscilando entre 1500 y 1600. En el tiempo 9.5(ns) la cantidad de átomos FCC aumenta un promedio de 50 átomos. Los átomos sin empaquetamiento se mantienen constantes durante la mayor parte del tiempo de la simulación, con un valor promedio de 1300 y oscilando entre 1270 y 1330. Después de 9.5(ns) de simulación el valor promedio de los átomos sin empaquetamiento definido pasa cambia a 1250. Hay que recordar que la mayoría de estos átomos son átomos de superficie. Al final de la simulación hay 1020 átomos en la superficie, por lo que hay un promedio de 230 átomos sin estructura en el interior de la nanopartícula. Los átomos BCC se mantienen constantes en un promedio de 240, aunque en el último medio nanosegundo disminuyen a 220. Los átomos icosaedrales nunca pasan de 10 y se pueden considerar como ruido provocado por el desorden.

Al analizar la evolución del sistema como un todo se observan los siguientes patrones. En del tiempo 0(ns) a 0.5(ns) hay mucha caos, como es natural pues es el momento del primer acomodo después del choque. Después de esto, del tiempo 0.5(ns) al 2(ns) se ve que los átomos HCP aumentan y los átomos sin empaquetamiento disminuyen, quedando más o menos constantes los átomos FCC, BCC e icosaedrales. Después de esto los átomos HCP y los átomos sin empaquetamiento se estabilizan, los átomos FCC continúan sin grandes variaciones y los átomos BCC disminuyen ligeramente, pero de manera abrupta. Esto puede verse en la visualización de la simulación como plano gemelo

que se va extendiendo, cambiando átomos sin empaquetamiento a átomos HCP. Una vez que el plano gemelo está completo, el nivel de desorden general disminuye y es por esto que los átomos BCC se ven reducidos. En el tiempo final de $9.5(ns)$ a $10(ns)$ se ve como los átomos FCC aumentan y los átomos BCC y sin empaquetamiento disminuyen. Antes de que esto ocurra se ve una perturbación en la cantidad de átomos HCP, lo que se interpreta como un cambio de posición del plano gemelo, lo que permitió un mejor acomodo de los átomos y una disminución de átomos desordenados.

Al ver la gráfica (9.21.2) se ve como la temperatura va subiendo de un promedio de $800K$ a un promedio de $880K$. El período de transición se da en los primeros 2 nanosegundos de la simulación. Después de esto la gráfica de temperatura se mantiene muy estable. Exactamente el comportamiento contrario tiene la energía potencial por átomo que se estabiliza alrededor de $-2.595(eV)$. Esto se interpreta como que en los primeros 2 nanosegundos los átomos tienen un acomodo lento y constante que hace que disminuya la energía potencial y aumente la energía cinética y por ende la temperatura. Es en este período que se genera el nuevo plano HCP.

El choque de arista contra cara, es bastante más estable como se muestra en la gráfica (9.21.4). Los átomos con empaquetamiento FCC se mantienen en alrededor de 1600, oscilando entre 1550 y 1650. Los átomos HCP se mantienen alrededor de 1000, oscilando entre 950 y 1050. Los átomos sin empaquetamiento van de 1240 a 1300, con un promedio de 1270. Los átomos BCC se mantienen estables con un promedio de 240 y con valores que van de 210 a 270. En esta configuración los átomos icosaedrales nunca pasan de 8 por lo que pueden tomarse como ruido estadístico. El único momento de inestabilidad se da en el primer medio nanosegundo de la simulación. Esto concuerda con lo visto en la figura (9.17.11) en donde se ve que esta configuración disminuye muy rápidamente el desorden de sus átomos. La cantidad total de átomos que se encuentran en la superficie es de 1010.

La gráfica (9.21.5) y la gráfica (9.21.6) muestran el mismo comportamiento del sistema, al mostrar una temperatura y una energía por átomo muy estables. La temperatura promedio una vez estabilizado el sistema es de $870K$ y la energía por átomo es de $-2.59(eV)$.

La gráfica (9.21.7) muestra la evolución del empaquetamiento de átomos para el choque de arista contra vértice. Estos datos muestran un sistema estable, pero muy distinto a las dos configuraciones anteriores. La cantidad de átomos FCC se mantiene, durante la mayor parte de la simulación en un promedio de 1460, para luego disminuir en el último nanosegundo a un promedio de 1430. En ambos casos la oscilación que se tiene de los valores tiene una amplitud de 100 átomos aproximadamente. Los átomos HCP tienen oscilaciones muy claras que mueve su promedio de 975 a 1040, teniendo en cada uno de estos casos una amplitud de variación de 100 átomos. Esto quiere decir que los planos gemelos están buscando de forma permanente un mejor acomodo, pero no parecen encontrarlo en los $10(ns)$ que dura la simulación. Los átomos BCC tienen un promedio muy estable que va de 250 a 300, con un promedio de 275. Los átomos sin empaquetamiento definido tienen un comportamiento estable que mantiene un promedio alrededor de 1370, con una amplitud de oscilación de 40 átomos.

De estos átomos sin empaquetamiento definido, los que pertenecen a la superficie son 1290. Finalmente los átomos con empaquetamiento icosaedral nunca pasan de 10 por lo que se puede considerar que son ruido estadístico. Los resultados encontrados aquí tienen concordancia con lo visto en la figura (9.17.17) en donde se ve que el choque arista contra vértice mantiene un nivel constante de desorden que va distrayéndose en todo el volumen de la nanopartícula, lo que explica el hecho de que los empaquetamientos asociados con el desorden sean constantes y los planos gemelos tengan tanta variación. En esta configuración, no sucede que aparezca un centro nuevo bien definido, lo que explica el hecho de que los átomos FCC no sean tan bajos en comparación con las otras configuraciones.

Al ver la gráfica (9.21.8) y la gráfica (9.21.9) que muestra la temperatura del sistema y la energía por átomo, respectivamente, se ve que se tiene un comportamiento muy estable. La temperatura se mantiene en un promedio de $860K$ y la energía en un promedio de $-2.588(eV)$.

Ahora se hablará de los resultados obtenidos por el choque de una nanopartícula orientando su arista al choque, contra otra nanopartícula con una orientación aleatoria. En la gráfica (9.21.10) puede verse que el número de átomos con empaquetamiento FCC y HCP nunca es estable, mientras que los átomos BCC, icosaedrales y sin empaquetamiento, tienen un promedio muy constante durante toda la simulación. El valor promedio de los átomos sin empaquetamiento definido es de 1370 con una amplitud de 80, el promedio de los átomos BCC es de 280 con una amplitud de 80 y los átomos icosaedrales nunca pasan de 11, por lo que de nuevo se pueden tomar como ruido estadístico. Los átomos con empaquetamiento FCC comienzan, después del acomodo inicial, con un promedio de 1350 y van aumentando de forma constante hasta llegar a tener un promedio de 1500. Cerca del nanosegundo 8, hay un cambio muy abrupto después del cual el promedio parece estabilizarse en 1500. En todo el tiempo la amplitud de la cantidad de átomos FCC es de 100 átomos. Los átomos HCP comienzan, después del acomodo inicial, con un promedio de 1100 y van disminuyendo hasta llegar a tener un promedio de 970. Durante la evolución del sistema los átomos HCP tienen varios cambios bruscos. Esto indica que son cambios de los planos gemelos, ya sea por rotación, deslizamiento o por generación. Los átomos de superficie son 1240 al final de la simulación.

Al comparar estos resultados con la figura (9.17.23) se ve que el desorden en la nanopartícula nunca disminuye de manera significativa y que nunca se generó un nuevo centro bien definido, por lo que los planos gemelos están en una intentando encontrar un equilibrio más estable. Al ver las gráficas (9.21.11) y (9.21.12) que representan la temperatura y la energía por átomo del sistema durante toda la simulación, se ve como la temperatura tiene un aumento ligero pero constante, comenzando con un promedio de $850K$ llegando hasta $860K$ con una amplitud de oscilación de $20K$. La energía por átomo tiene un comportamiento similar pero a la inversa, comenzando con un promedio de $-2.586(eV)$ y terminando en $-2.587(eV)$.

En la gráfica (9.21.13) se ve la evolución de cada uno de los empaquetamientos atómicos para

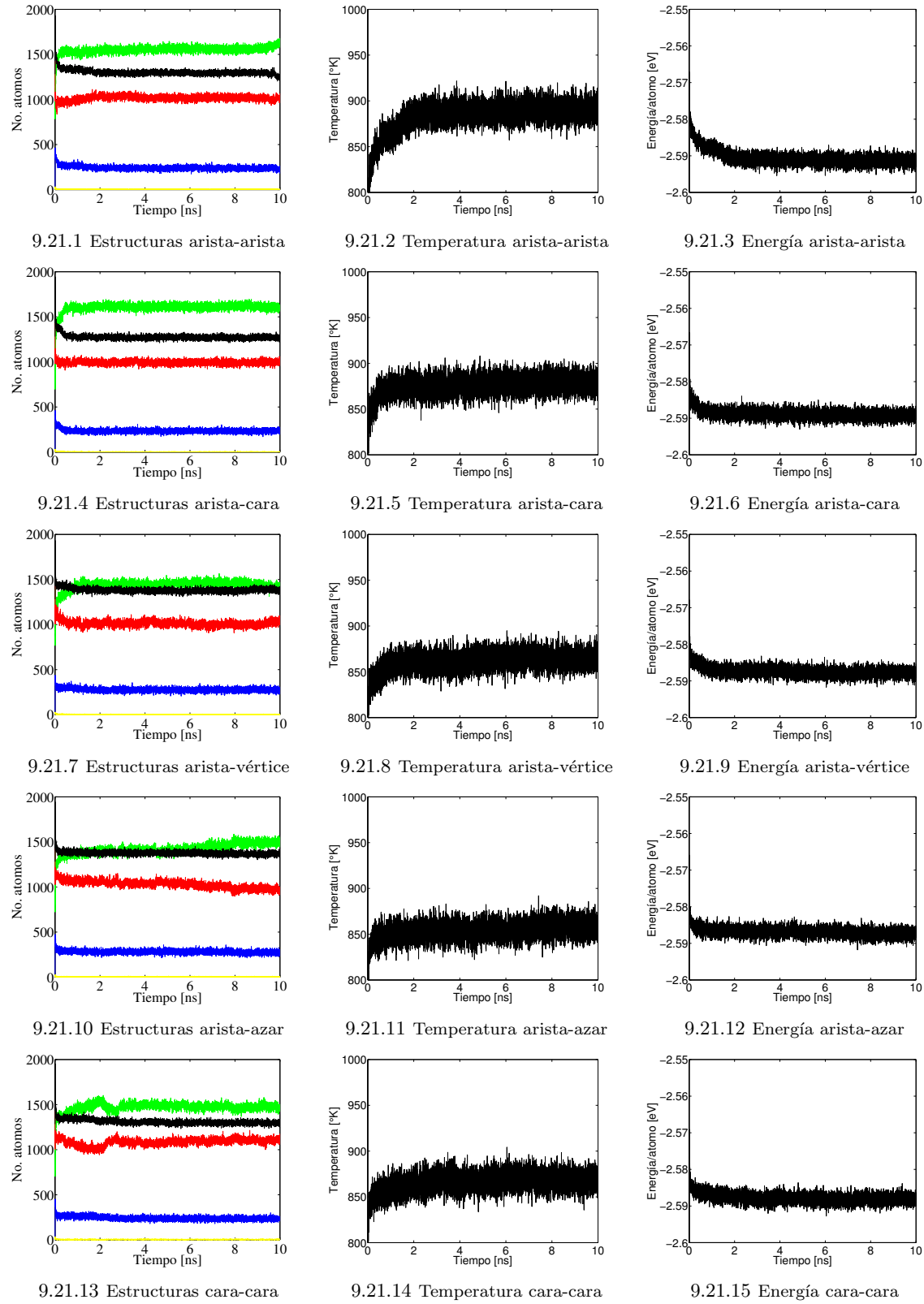


Figura 9.21: En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones a 500(m/s). La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.

el choque entre dos nanopartículas orientadas cara contra cara. Es muy claro que algo sucede en los primeros tres nanosegundos que afecta a todos los tipos de empaquetamiento. En un inicio los átomos FCC comienzan a aumentar y los átomos HCP comienzan a disminuir con pendientes muy pronunciadas, los dos. Los átomos FCC aumentan de un promedio de 1350 a un promedio de 1550 y los átomos HCP disminuyen de un promedio de 1150 a un promedio de 1000. Este comportamiento sucede en los primeros 2 nanosegundos de la simulación. En ese mismo período de tiempo los átomos BCC se mantienen estables con un promedio de 260 y los átomos sin empaquetamiento se mantienen constantes con un promedio de 1350. A partir del segundo nanosegundo, los átomos FCC comienzan a disminuir de 1550 a 1450 en medio nanosegundo, y de igual forma los átomos HCP aumentan de un promedio de 1000 a 1100. En este nanosegundo, los átomos sin empaquetamiento disminuyen hasta tener un promedio de 1300 y los átomos BCC disminuyen de 260 a 240 en promedio. Después de esto los átomos FCC tienen un cambio abrupto en el tercer nanosegundo de la simulación, al igual que los átomos HCP y posteriormente ambos empaquetamientos de átomos tienen un comportamiento errático con oscilaciones que mueven el promedio de 1450 a 1520 en el caso de los átomos FCC y de 1060 a 1140 en el caso de los átomos HCP. Los átomos BCC y sin empaquetamiento se mantienen estables durante el resto de la simulación. Los átomos sin empaquetamiento que son átomos de superficie terminan siendo 1180. Los átomos con empaquetamiento icosaedro, nunca pasan de 10 por lo que los consideramos como variaciones normales de la dinámica del sistema.

Al comparar estos resultados con la figura (9.17.29) se ve que el desorden disminuye en el segundo nanosegundo de la simulación, pero que no se forma un centro bien definido en la nueva nanopartícula. A pesar de esto el sistema parece estar en un equilibrio. Es posible que el hecho de no tener un centro definido, impone una cierta tensión en los planos gemelos, pero esta no es tan grande como para modificar la estructura más allá de lo ya hecho. Al ver la gráfica de temperatura y la de energía por átomo, (9.21.14) y (9.21.15) respectivamente, se ve que la temperatura se mantiene con un promedio bastante estable de $870K$ y la energía por átomo se mantiene en $-2.87(eV)$.

Ahora se hablará de los resultados obtenidos en el choque cara contra vértice. En la gráfica (9.22.1) se puede ver cuántos átomos hay en cada uno de los tipos de empaquetamiento en todo el transcurso de la simulación. Se puede notar con claridad en esta gráfica que el empaquetamiento FCC y HCP tienen variaciones muy notorias durante toda la simulación, sin llegar nunca a un punto de estabilidad bien establecido. El empaquetamiento BCC, icosaedro y los átomos sin empaquetamiento, tienen un comportamiento muy estable, con algo de variación en el último nanosegundo. Hay que decir que los átomos con empaquetamiento icosaedro nunca pasa de 10 por lo que se pueden despreciar, tomándolos como parte del ruido estadístico normal de la dinámica del sistema. Los átomos BCC se mantienen con un promedio de 270 y una amplitud de oscilación de 60 átomos. Los átomos sin empaquetamiento tienen un promedio bastante estable alrededor de 1350, de estos 1230 átomos son átomos de superficie. Los átomos con empaquetamiento FCC tienen un promedio que oscila entre 1350 y 1470, con una amplitud sostenida de 100 átomos. Los átomos HCP tienen un

promedio que oscila entre 1020 y 1120 átomos una amplitud de 100 átomos, igualmente. Tanto los átomos FCC como los HCP, cambian su promedio sin ningún patrón y teniendo un comportamiento de espejo. La correlación que existe entre los promedios de los átomos FCC y los átomos HCP, en este caso es de -0.86 lo que corrobora lo mencionado. Este comportamiento indica que los planos gemelos están tratando de acomodarse pero no lo logran, dado que el número con átomos desordenados, no disminuye.

Al ver la gráfica (9.22.2) que muestra la temperatura del sistema en todo momento y la gráfica (9.22.3) que muestra la evolución de la energía por átomo, se ve que mantienen un comportamiento muy estable. Esto es en parte a que la amplitud de la variación es mayor que las posibles perturbaciones del sistema. La temperatura mantiene un promedio de $860K$ y la energía por átomo un promedio de $-2.55(eV)K$.

En la gráfica (9.22.4) se ve la evolución de los átomos en cada uno de los empaquetamientos. Los átomos FCC comienzan con un promedio de 1350 para ir aumentando de manera constante hasta llegar a 1650 en el tiempo $4(ns)$. Después de esto su promedio se mantiene estable en esta cantidad durante toda la simulación. Los átomos HCP comienzan con un promedio de 1100 y disminuyen de manera constante hasta llegar a un promedio de 1000, alrededor de tiempo de $3(ns)$. Los átomos con empaquetamiento BCC comienzan con un promedio de 280 y disminuyen hasta llegar a 225 a los tres nanosegundos de la simulación. Los átomos que no tiene un empaquetamiento definido comienzan en 1375 y disminuyen hasta tener un promedio de 1250 en el tiempo de $4(ns)$. De los átomos sin empaquetamiento definido, son 1130 átomos los que pertenecen a la superficie. Al igual que en las otras configuraciones, los átomos con empaquetamiento icosaedro no sobrepasan los 10, por lo que se consideran ruido estadístico. El comportamiento de las gráficas indica que hay un acomodo lento y constante de átomos después del choque que se estabiliza hasta después de 4 nanosegundos. En la figura (9.18.11) se aprecia que para este caso, hay un gran desorden al inicio y luego este disminuye, aunque no se forma un nuevo centro de manera bien definida.

Al observar las gráficas (9.22.5) y (9.22.6) se ve que la temperatura sube y la energía por átomo disminuye de manera constante hasta estabilizarse las dos alrededor de los $4(ns)$. La temperatura termina con un valor promedio de $875K$ y la energía por átomo con un valor promedio de $-2.59(eV)$. Esto confirma el hecho de que hay un acomodo sustancial en la estructura interna de la nanopartícula en los primeros $4(ns)$.

Ahora se hablará de el choque que se da vértice contra vértice. Ya se comentó en el análisis de este caso a menores velocidades que este sistema tiene características distintas a las de los otras configuraciones. En la gráfica (9.22.7) eso se comprueba al observar la que evolución de la cantidad de átomos en cada empaquetamiento es tiene un cambio muy pronunciado en un solo paso, alrededor del tercer nanosegundo de la simulación. En los primeros tres nanosegundos los átomos FCC tienen un promedio que va aumentando de manera constante, de 1425 a 1475. Los átomos HCP tienen

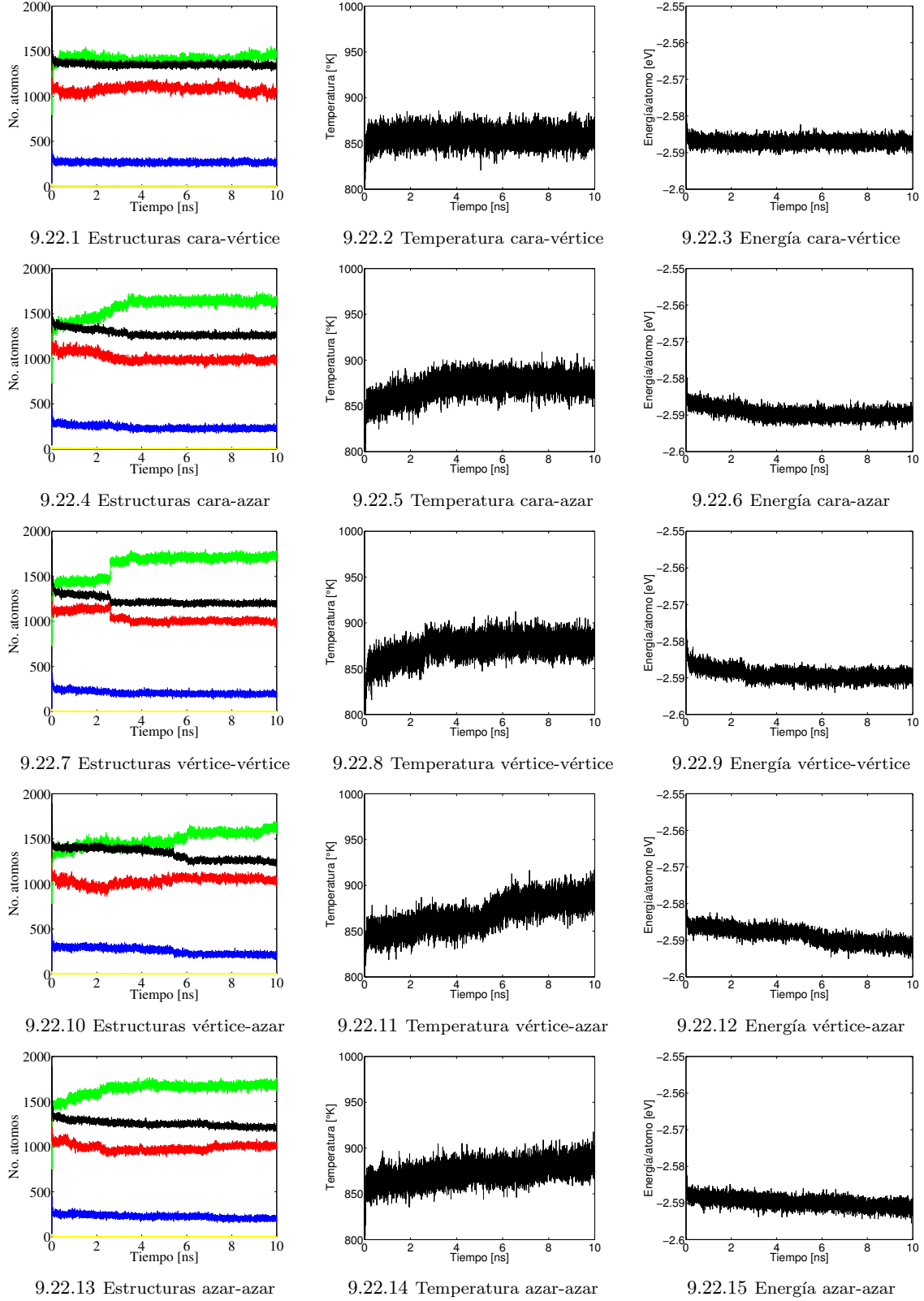


Figura 9.22: En la gráficas se muestra la evolución temporal de las estructuras atómicas, de la temperatura del sistema y de la energía potencial total, para otras 5 orientaciones más a 500(m/s). La línea verde indica la cantidad de átomos FCC, la línea roja los átomos HCP, la línea azul lo átomos BCC, la línea amarilla los átomos icosaedrales y la línea negra, los átomos sin empaquetamiento definido. Los casos para cada renglón están indicados en cada gráfica.

un promedio que también aumenta ligeramente de 1120 a 1150. Los átomos BCC disminuyen su promedio de 250 a 220. Los átomos sin empaquetamiento disminuyen su promedio, pasando de 1320 a 1270 en los primeros tres nanosegundos. Finalmente los átomos icosaedrales no pasan de 10 en los primeros tres nanosegundos. Después de ese tiempo, todas las cantidades de átomos cambia de manera abrupta, en menos de $0.001(ns)$. Los átomos FCC pasan a tener un promedio de 1700, los átomos de los planos gemelos, es decir los HCP cambian su promedio a 1000, los átomos BCC tiene un promedio de 200 después del tercer nanosegundo, los átomos sin empaquetamiento muestran un promedio de 1200, de los cuales 1060 pertenecen son átomos de superficie y los átomos icosaedrales, que no pasaban de 10, ahora no pasan de 5, lo que se puede seguir considerando como ruido estadístico, pero indica como cambia el sistema en este punto.

Al observar la simulación se ve que en el tiempo en que se da el gran cambio, hay un desplazamiento de una gran cantidad de átomos, que hace que desaparezcan varios planos gemelos, dejando un gran cantidad de átomos en un empaquetamiento FCC. Esto disminuye el nivel de desorden en gran medida y reduce el área superficial. Ese cambio se puede ver de manera tan marcada, debido a que los planos gemelos de las nanopartículas primitivas coincidieron perfectamente después del choque, lo que provoca que con muy pocos cambios se llegue a un nivel gran nivel de estabilidad. Al observar la temperatura del sistema en la gráfica (9.22.8) y la energía por átomo en la gráfica (9.22.9), se ve que los cambios en el empaquetamiento que se produce al tercer nanosegundo se ve también reflejado en estas cantidades física. La temperatura aumenta de $860K$ a $880K$ y la energía por átomo disminuye de $-2.588(eV)$ a $-2.591(eV)$.

En la gráfica (9.22.10) se ve como van evolucionando la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos para el choque de una nanopartícula orientada de forma tal que el vértice sea el primer punto de contacto en el choque, contra una nanopartícula con una orientación aleatoria. En esta gráfica se puede ver como todos los tipos de empaquetamiento tienen un comportamiento errático durante los 10 nanosegundos que dura la simulación. Los átomos FCC comienzan con un promedio de 1400 y que comienza a oscilar entre ese valor y 1500, para luego subir su promedio a 1600, alrededor del nanosegundo 6 y terminar con un promedio de 1650 durante el último medio nanosegundo de la simulación. Los átomos HCP comienzan con un promedio de 1100 para luego disminuir a 950 en los primeros dos nanosegundos y luego volver a subir a un promedio de 1075. Finalmente termina con un promedio de 1025. Los átomos BCC comienzan siendo un promedio de 300 para disminuir suavemente hasta llegar a 220. A los 5 nanosegundo de la simulación se ve que tiene un salto de aproximadamente 20 átomos en su promedio. Los átomos sin empaquetamiento definido comienzan con un promedio de 1400 hasta disminuir a 1350 a los cinco nanosegundos de la simulación, para después llegar a 1300 en un solo paso y volver a disminuir a 1250 a los $5.5(ns)$ y terminar con un valor cercano a los 1240. En el momento final de los 1240 átomos que no tienen empaquetamiento definido 1100 de estos átomos son átomos de superficie. Los átomos con un empaquetamiento icosaedral nunca pasan de 10, pero a partir de el sexto nanosegundo nunca pasan de

5, indicando que el nivel de desorden general disminuyó.

Al comparar estos resultados con los de la figura (9.18.23) se ve que hay una concordancia. Justo después del choque hay mucho desorden en los átomos, pero varios planos gemelos concuerdan cerca de un mismo punto. A partir de este punto es que se comienza a formar la estructura de la nueva nanopartícula. Para el nanosegundo cinco ya se ven casi todos los planos convergiendo a un mismo centro y para el final de la simulación se ve una nanopartícula bien definida, aunque todavía falta de alinear un poco mejor todos los planos gemelos. Al ver la gráfica de temperatura (9.22.11), se puede ver como la temperatura sube en todo momento, durante la simulación aunque en ciertos periodos lo hace con de una forma más pronunciada. La temperatura final llega a tener un promedio de $890K$, teniendo un cambio pronunciado entre el nanosegundo 5 y el 6. La gráfica de la energía por átomo (9.22.12) muestra el comportamiento inverso, al disminuir durante toda la simulación, haciéndolo de manera más pronunciada entre los 5 y 6 nanosegundos de la simulación.

Finalmente se hablará de los resultados obtenidos para el choque entre dos nanopartículas orientadas de forma aleatoria. En la gráfica (9.22.13) se puede ver como cambian la cantidad de átomos en cada uno de los empaquetamientos durante toda la simulación. Puede notarse que los empaquetamientos no tienen un comportamiento muy estable, aunque no tienen tampoco cambios abruptos. Los átomos FCC comienzan con un promedio de 1450 para aumentar hasta 1700 durante los primeros cuatro nanosegundos de la simulación. Después de esto el valor del promedio oscila entre 1650 y 1720. Los átomos que pertenecen a los planos gemelos, es decir los que tienen un empaquetamiento HCP comienzan con un promedio de 1050 y va oscilando y disminuyendo su valor, hasta llegar a tener un promedio de 950 al tercer nanosegundo. Luego, en el nanosegundo siete, vuelve a aumentar para terminar en un promedio de 1020. Los átomos con empaquetamiento BCC comienzan con un promedio de 270 para ir disminuyendo de forma mas o menos constante hasta llegar a tener un promedio de 200. Los átomos sin un empaquetamiento definido comienzan con un promedio de 1330 y este disminuye de forma más o menos constante hasta llegar a 1220. En estos átomos se nota un cambio pronunciado alrededor del nanosegundo siete. De los 1220 átomos en promedio que terminan habiendo sin un empaquetamiento definido, hay 1100 átomos que pertenecen a átomos de superficie.

Viendo la figura (9.18.29) se puede notar que para el choque con la orientación aleatoria contra la orientación aleatoria, se comienza con un sistema con mucho desorden justo después del choque, pero todos los planos gemelos llegan a un punto en común. En base a esto se va formando la nueva estructura de la nanopartícula, hasta que finalmente se llega a una configuración estable. Al ver la gráfica (9.22.14) que muestra la temperatura del sistema en todo momento, se ve como esta va subiendo de manera constante durante toda la simulación, empezando con un promedio de $860K$ y terminando con un promedio de $890K$. De igual forma se ve que en la gráfica (9.22.14) que muestra la energía por átomo, va disminuyendo de forma constante, comenzando en $-2.585(eV)$ y llegando a $-2.593(eV)$.

Con los resultados de las 10 configuraciones, se calculó la correlación entre los promedios de todas

las variables. Obviamente la correlación entre la temperatura del sistema y de la energía por átomo es -1 . En todos los casos la correlación más grande se da entre el promedio de la temperatura y el promedio de la cantidad de átomos FCC, con valores que van de 0.67 a 0.77. Entre la cantidad de empaquetamientos, en algunos casos la cantidad de átomos FCC tenía una fuerte correlación negativa con la cantidad de átomos HCP y en otros casos esta correlación era prácticamente cero. Lo mismo ocurre con la correlación entre los átomos FCC y los átomos sin empaquetamiento definido.

Se encontró una correlación negativa entre la temperatura y el área superficial. Esto se puede explicar debido a que los átomos de superficie tienen mayor energía potencial y al reducirse la cantidad de estos, la diferencia energética se convierte en energía cinética. Esto sucede en las partículas que tienen bien definido su centro y que tienen una alta cantidad de átomos FCC. Entre mayor sea la temperatura del sistema, se encontró que existían más planos (111) en las caras de la nanopartícula resultante.

Cabe aclarar que los resultados mostrados aquí son todos con las mismas nanopartículas primitivas. Como se mencionó anteriormente, se hicieron estas mismas simulaciones con nanopartículas primitivas con exactamente las mismas propiedades estructurales promedio, pero con posiciones y velocidades distintas en cada átomo, esto con la finalidad de evitar confundir anomalías estadísticas con patrones de comportamiento. Los resultados encontrados en los otros casos concuerdan mucho con los presentados aquí. Tanto la temperatura, la energía y la cantidad de átomos en distintos empaquetamientos, se comportan de la misma forma, con variaciones muy ligeras con respecto a las perturbaciones o a los tiempos que estas suceden. En el siguiente capítulo se mostrarán las conclusiones obtenidas del análisis de todos los datos aquí presentados al considerarlos representativos de la situación física general.

Capítulo 10

Conclusiones

La finalidad de esta tesis es encontrar patrones de coalescencia que nos ayuden a comprender mejor los procesos físicos que suceden en la síntesis de nanopartículas metálicas, especialmente en métodos como los de cámara de gas inerte. Para esto se propusieron una serie de simulaciones de coalescencia en distintas condiciones de velocidad, orientación y condiciones iniciales. Estos datos fueron presentados en el capítulo anterior a detalle. En este capítulo se hablará de los patrones de comportamiento que se encontraron, de las características física importantes que se obtienen en los distintos casos y se presentan predicciones sobre los posibles resultados a obtener en configuraciones distintas a las presentadas en esta tesis.

Las conclusiones se presentaran en función a la velocidades de los choques, aunque se muestran conclusiones generales en base a cada uno de las orientaciones presentadas. Cabe aclarar que las conclusiones aquí harán referencia a los valores obtenidos con un grupo de nanopartículas primitivas, pero son validos para cualquier nanopartícula primitiva, con la misma orientación y velocidad.

10.1. Colisiones a $0(m/s)$ y a $100(m/s)$

En estas coaliciones se puede ver que no hay un cambio grande en la estructura de las nanopartículas primitivas. La gran mayoría de los átomos se mantiene con el mismo empaquetamiento que tenían antes del choque y las posiciones relativas a los centros iniciales cambian muy poco. Las nanopartículas que sean generadas a estas velocidades, sin importar la orientación, no presentarán coalescencia, si están a temperatura ambiente y sin fuentes de energía externa. A pesar de esto se puede ver ciertos fenómenos físico que suceden en las distintas orientaciones que dan una idea general del comportamiento de la coalescencia a mayores velocidades.

En la figura (9.1) puede verse que las nanopartículas primitivas tienden a girar en el momento del choque para maximizar el área de contacto. La rotación hace que los planos gemelos no sean paralelos nunca, incluso si en la orientación inicial lo eran, lo cual evita que puedan reconstruirse

estos planos con facilidad después del choque. En todos los casos se ve como los átomos desordenados se mantienen en una zona muy establecida y no se dispersa el desorden al resto de la nanopartícula. Los planos gemelos forman una frontera que la energía cinética que desordena los átomos, no puede atravesar. Esto significa que los planos gemelos tienen una mayor estabilidad estructural que los átomos FCC. Sin embargo, se puede ver también en estos choques, que si los planos gemelos no están completos, pueden ser fácilmente desordenados y reconstruidos con muy poca energía. En estos casos se puede ver que los planos gemelos buscan reconstruirse a partir de los centros ya existentes.

Ninguno de los choques a estas velocidades tiene la energía suficiente para provocar una difusión de átomos en el interior de la nanopartícula o en la superficie de la misma. Al momento del choque los átomos que sufren la deformación, se ven desplazados hacia la superficie de la nanopartícula, en lugar de quedar en medio. Esto hace que se acumulen átomos en la superficie perimetral de la zona de contacto, lo que forma nuevas capas de átomos. También se puede observar que las nanopartículas con menor área de contacto, se deforman menos que las de mayor área de contacto. Por ejemplo, se puede ver como una nanopartícula orientada hacia su vértice penetra a otra nanopartícula orientada hacia su cara, sufriendo más deformación la segunda.

10.2. Colisiones a $300(m/s)$

Las coaliciones a $300(m/s)$ siguen sin tener la suficiente energía para provocar un cambio estructural en la mayoría de los átomos, pero si tiene la suficiente energía para evitar la rotación de las nanopartículas al momento del contacto y para generar cambios en los planos gemelos en zonas muy localizadas de la nanopartícula. Como ya se mencionó en el capítulo anterior los planos gemelos tienden a alinearse y a reconstruirse en base a los planos completos ya formados. Esto es favorecido más por ciertas orientaciones que por otras. En estos sistemas se ve que cuando los planos gemelos están en planos espaciales muy distintos, la nanopartícula no consigue nunca un punto de estabilidad y la cantidad de átomos desordenados se mantiene constante. Cuando los planos coinciden desde el momento del choque, hay muy poco desorden y la nanopartícula adquiere su forma final desde los primeros nanosegundos de la simulación. Cuando los planos quedan desalineados ligeramente, ya sea en traslación o en rotación, estos planos tratan de alinearse ya sea deslizando planos vecinos o provocando la rotación de la nanopartícula.

Cuando hay una zona de átomos FCC sin planos gemelos y que además contiene una gran cantidad de átomos desordenados, se pueden formar planos gemelos en estas zonas, siempre y cuando coincidan con los planos ya existentes, convergiendo al mismo punto y creciendo en los ángulos permitidos. Esto se puede apreciar en la figura (10.1), en donde se ve primero en la subfigura (10.1.1) un momento del choque de una nanopartícula orientada de cara contra una nanopartícula orientada al azar en el nanosegundo 5. Ahí se puede ver como hay una zona de muy grande con empaquetamiento FCC y sin ningún plano gemelo en la parte inferior de la nanopartícula. Posteriormente en

la subfigura (10.1.2) se muestra el mismo choque en el tiempo de 10 nanosegundos, en donde se ve que no apareció ningún plano gemelo debido a que la línea en la que se debe formar dicho plano, es ortogonal para las estructuras de las dos nanopartículas primitivas.

En la subfigura (10.1.3) se ve un instante, en el nanosegundo 1, del choque de dos nanopartículas primitivas orientadas vértice contra vértice. Aquí se aprecia una zona, en medio de la nanopartícula, en donde hay mucho desorden y no hay ningún plano gemelo. En esta misma subfigura se muestra que la orientación de las dos estructuras dadas por las nanopartículas primitivas tienen preferencia por generar un plano gemelo completamente horizontal. En la subfigura (10.1.4), que es el mismo choque en el nanosegundo 2, se ve que se comienza a formar dicho plano.

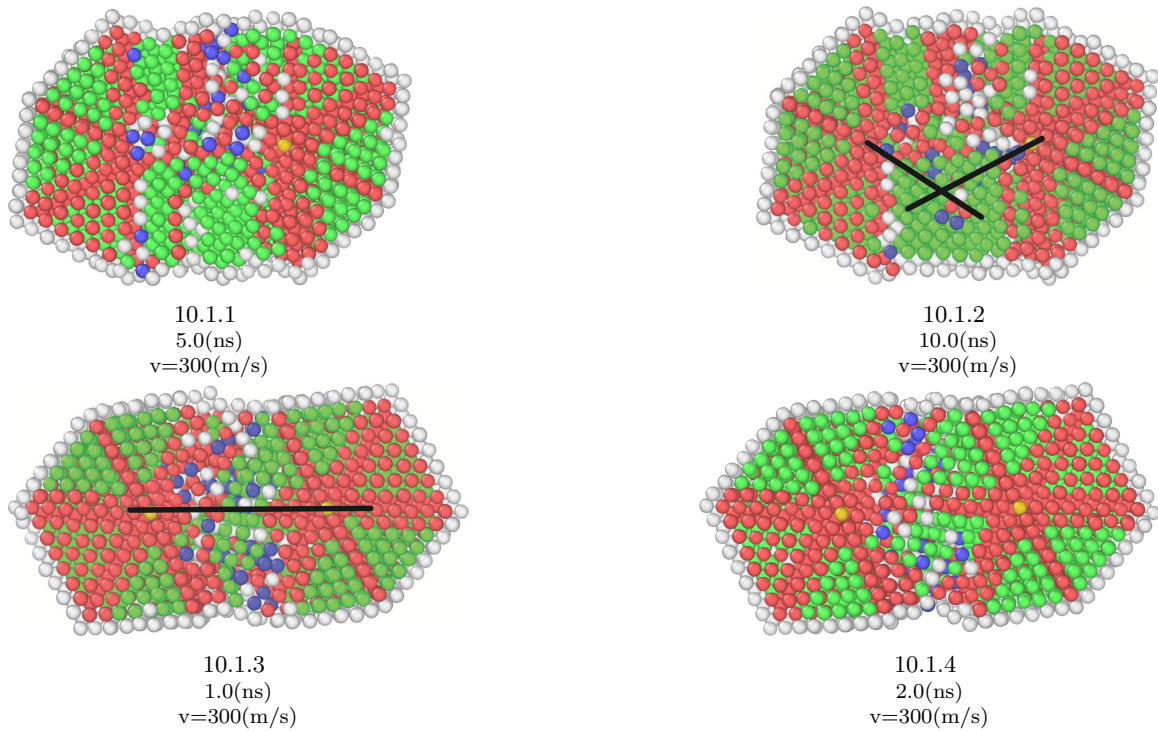


Figura 10.1: En las figuras (10.1.1) y (10.1.2) se ve como hay un espacio sin planos gemelos en la parte inferior del centro de la nanopartícula. Nunca se forma un plano gemelo en esta zona dado que los planos gemelos existentes no están alineados en ningún sentido. En la figura 10.1.3 se ve como hay una zona en el centro de la nanopartícula en donde no hay planos gemelos, pero los planos contrarios existentes, están alineados. En la figura 10.1.4 se observa como ya se creo un plano gemelo en donde antes no había.

En los choques a estas velocidades, se puede ver de igual forma, que la energía que tiene el sistema no es suficiente para distribuir el desorden en todo el espacio de la nanopartícula, y que los átomos desordenados se mantienen confinados a una zona muy específica, rodeados de planos gemelos. Sin embargo, en este caso la energía si es suficiente para provocar difusión de átomos, tanto en el interior

de la nanopartícula como en la superficie. Se ve que la difusión se da cuando hay más desorden y en los casos en que la nanopartícula encuentra un punto de estabilidad que reduce dicho desorden, la difusión disminuye o se termina por completo. En todo caso, la difusión siempre es mayor en los átomos de superficie que en los átomos internos. Esto tiene sentido, dado que los átomos de superficie tienen menos enlaces.

10.3. Colisiones a $500(m/s)$

Como ya se menciona en el capítulo anterior, los choques a $500(m/s)$ son lo suficientemente energéticos para modificar la estructura de las nanopartículas primitivas, al grado de generar una nueva nanopartícula con propiedades independientes de las nanopartículas originales. En los resultados mostrados en la figuras (9.21) y (9.22) puede verse que la temperatura aumenta conforme los átomos FCC aumentan y los átomos FCC solo pueden aumentar si tienen una estructura de planos gemelos que los soporten. Los átomos con empaquetamiento FCC pueden aumentar en el transcurso de la simulación ya sea obteniendo átomos de los planos gemelos u ordenando los átomos desordenados que no tienen empaquetamiento definido o tienen empaquetamiento BCC. Cuando los átomos FCC aumentan adquiriendo átomos HCP, los cambios suelen rebotar y la estructura tiene un comportamiento poco estable, mientras que si los átomos FCC aumentan a través de ordenar los átomos desordenados, la estructura se vuelve más estable. Lo segundo únicamente sucede cuando los átomos HCP ya están bien establecidos.

Para que los planos gemelos puedan generarse en la nueva nanopartícula es necesario que los planos gemelos de las nanopartículas primitivas se encuentren alineados. Esto se puede ver en la figura (10.2), en donde se muestra la evolución de un sistema en el que los planos gemelos se reconstruyeron para formar una nueva nanopartícula con el centro bien definido, y otro caso en donde los planos gemelos no se pueden reconstruir en un centro común y se forma una nanopartícula con muy poca estabilidad estructural y con muchos átomos desordenados.

En la subfigura (10.2.1) se muestran las nanopartículas primitivas con orientación arista contra arista. Posteriormente la subfigura (10.2.2) muestra el mismo sistema justo después del choque en el tiempo $0.1(ns)$. Como se puede ver varios de los planos gemelos desaparecieron debido al choque y los que quedaron no tienen un mismo centro, sin embargo están alineados de forma tal que se vuelve posible reconstruirla hasta formar un nuevo centro, como se muestra en la subfigura (10.2.3). Puede verse que la cantidad de átomos desordenados disminuye de manera considerable y que la estructura se vuelve más compacta.

En la subfigura (10.2.4) se muestran las nanopartículas primitivas que tienen una orientación de cara contra vértice. En la subfigura (10.2.5) se ve el resultado del sistema en el tiempo de $0.1(ns)$. De nuevo se ve que varios planos gemelos desaparecieron y que los existentes no comparten un centro

común y, a diferencia del caso anterior, los planos gemelos no están alineados. La nanopartícula resultante, que puede verse en la subfigura (10.2.6), muestra como los planos gemelos que se terminan formando no convergen a un centro común, esto provoca que existan muchos átomos desordenados, que el área superficial de la nanopartícula sea mayor y que la configuración estructural sea menos estable. En la animación de la simulación se puede ver como los planos gemelos tratan de alinearse pero están demasiado separados para conseguirlo.

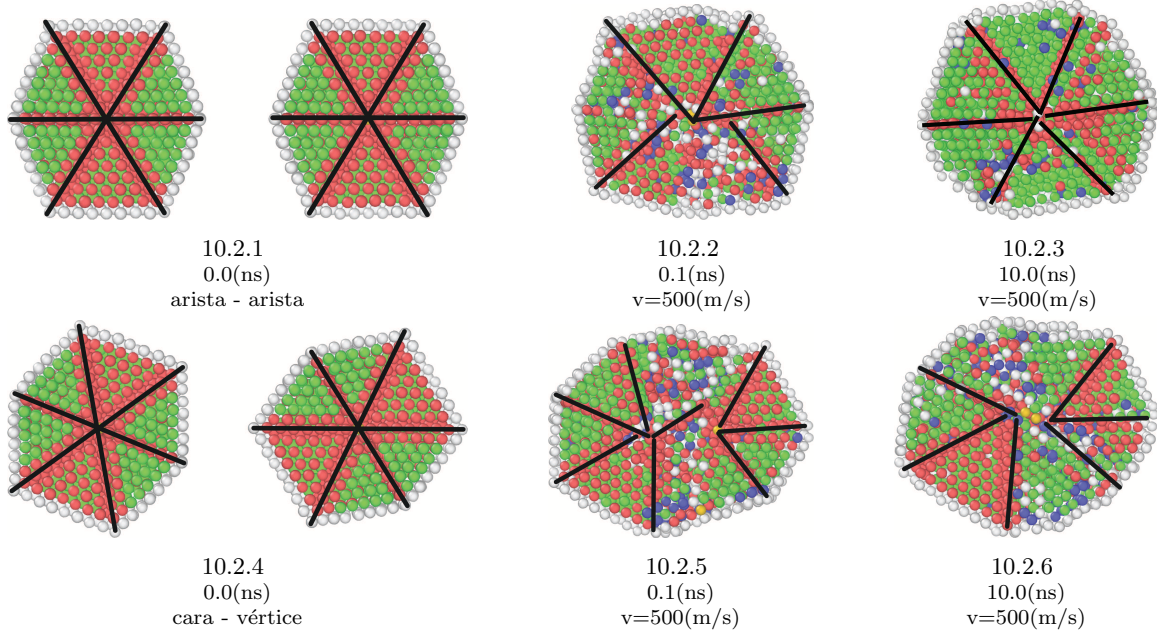


Figura 10.2: En esta figura se ve como evolucionan los planos después del choque en dos orientaciones distintas. En la figura 10.2.1 se ven los planos de las nanopartículas primitivas con orientación arista contra arista. En la figura 10.2.2 se ve como después del choque, los planos tienen un centro común, aunque no convergen totalmente. En la figura 10.2.3 se puede ver que los planos se desplazaron y reconstruyeron para formar un nuevo centro. En la figura 10.2.4 se ven los planos de las nanopartículas primitivas con orientación cara contra vértice. En la figura 10.2.5 se ve que los planos quedan desalineados e incompletos después del choque. Finalmente en la figura 10.2.6 se ve como los planos se desplazaron para intentar tener el mismo centro, pero sin conseguirlo.

En los choques a 500(m/s) si existe la energía suficiente para que el desorden atómico traspase los planos gemelos, por lo que se ve en todos los casos que el desorden se distribuye en todo el volumen de la nueva nanopartícula. Esto ayuda a que los átomos tengan la suficiente movilidad para buscar la posición con menor energía posible. Esto genera, de igual forma, difusión de átomos, tanto en la superficie como al interior de la nanopartícula. Puede verse, en todos los casos que conforme la nanopartícula comienza a adquirir una forma más estable, el volumen disminuye y el área superficial también. Esto provoca la aparición de planos (111) en las caras externas. En todas las orientaciones las caras opuestas al choque se mantienen con planos (111) durante los primeros nanosegundos. Sin

embargo en algunos casos estas se ven deformadas por la dinámica misma del sistema. Para cualquier caso, los planos (111) se forman si la superficie esta acotada por tres planos gemelos formando una pirámide, con ángulos de 60° entre las aristas de la pirámide.

10.4. Planos gemelos

Las conclusiones más importantes que se obtienen en esta tesis son en relación con los planos gemelos y su comportamiento durante la colisión. La orientación de los planos gemelos de cada una de las nanopartículas primitivas es lo que determina las características estructurales de la nanopartícula resultante. A las pocas décimas de nanosegundo después del choque los planos gemelos en los lados que hicieron contacto desaparecen y los átomos que los conformaban se desordenan. Los planos gemelos de los extremos opuestos en las nanopartículas primitivas, mantienen su estructura relativa y son los que comenzarán a formar la nueva nanopartícula. Si dicha estructura relativa de los planos gemelos puede formar una nueva estructura estable y con el centro bien definido, dependerá de varios factores. El primero de los factores a considerar son los triángulos que se forman con los planos gemelos en la superficie de la nanopartícula. Si los lados de los triángulos que perdieron algún lado en cada una de la nanopartículas primitivas pueden complementarse, sucederá. Esto puede observarse en la figura (10.3) en donde se ve con como aparece un plano en el centro, para completar un triángulo externo.

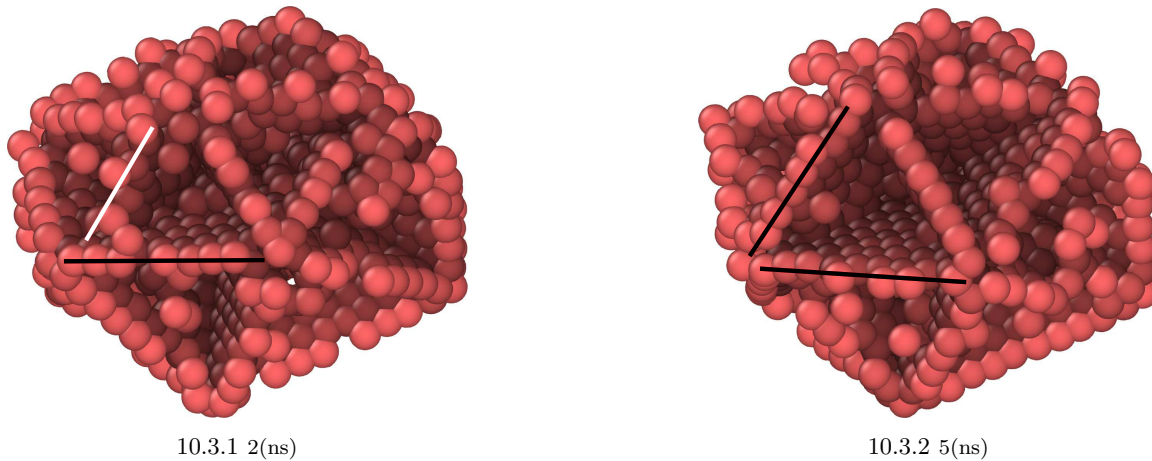


Figura 10.3: En esta figura se muestran dos momentos distintos del choque entre una nanopartícula con orientación de cara y otra con una orientación aleatoria. Puede verse que en el segundo nanosegundo (10.3.1) hay un plano gemelo faltante para hacer coincidir 2 triángulos exteriores. El espacio en donde debería estar este plano gemelo está indicado con una línea blanca. En el quinto nanosegundo (10.3.2) se ve como se formó dicho plano, ahora indicado con una línea negra, completando dos triángulos externos.

Otro de los factores a considerar es que tan coplanar son los planos gemelos de las nanopartículas primitivas entre si, de forma que se puedan alinear después del choque. Esta característica es independiente de la coincidencia o no de los lados y vértices de los triángulos exteriores. Esto puede observarse en la figura (10.4) en donde no hay triángulos que coincidan a partir de los planos gemelos originales de las nanopartículas primitivas, sin embargo se forma un nuevo plano, indicado en la figura, que completa un triángulo a pesar de no existen otros triángulos que coincidan.

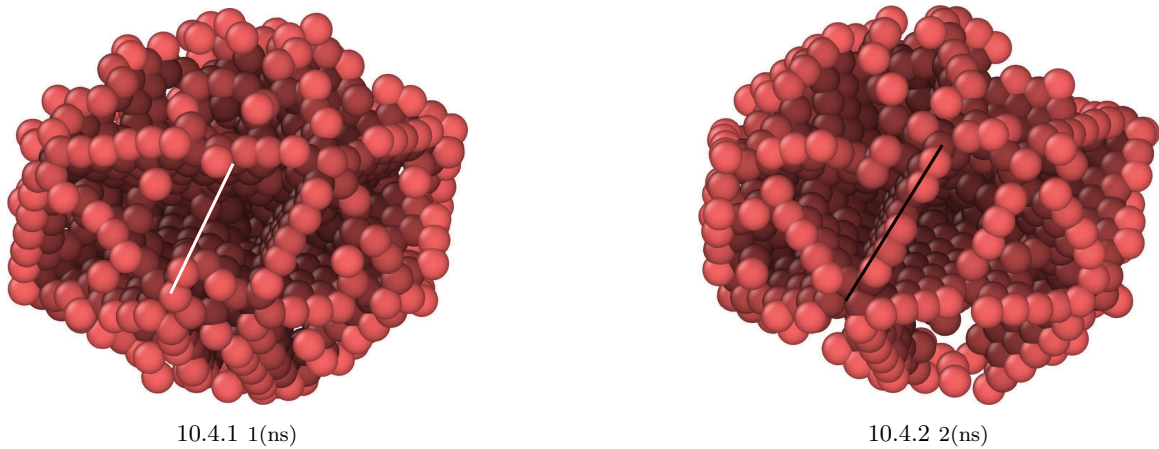


Figura 10.4: En esta figura se muestran dos momentos distintos del choque de nanopartículas con orientación aleatoria contra orientación aleatoria. Puede verse que en el primer nanosegundo (??) hace falta un plano gemelo en el centro, para completar un triángulo externo. Este plano faltante está indicado con una línea blanca en donde debería estar. En el segundo nanosegundo puede verse (??) que este plano gemelo se ha formado, indicado con una línea negra, y que ya se tiene un triángulo exterior completo.

En las figuras (10.5) y (10.6) se ven los dos casos opuestos que pueden ocurrir en una colisión de nanopartículas. En la figura (10.5) se ve como los triángulos de las nanopartículas primitivas coinciden perfectamente antes del choque. En el tiempo de 1(ns) hay gran coincidencia en los planos gemelos, aunque algunos desaparecen debido a el desorden que provoco la deformación de las nanopartículas. Para el segundo nanosegundo, se puede ver que los planos ya se reconstruyeron y prácticamente toda la superficie tiene los triángulos formados por planos gemelos. En el transcurso de la simulación, los planos siguen teniendo movilidad hasta llegar a una posición más estable, pero sin tener grandes cambios en sus posiciones relativas.

En la figura (10.6) se puede ver como los triángulos de la superficie que forman los planos gemelos, no tienen coincidencia entre ellos, ni en los lados, ni en los vértices. Debido a esto, después del choque hay algunos planos gemelos definidos, pero hay muchos átomos intentando formar planos gemelos en distintas orientaciones. Estos planos incompletos están indicados con líneas blancas mientras que los planos gemelos bien definidos están indicados con líneas negras. En todo el desarrollo de la simulación se puede ver como algunos planos se forman, desaparecen y se vuelven a formar.

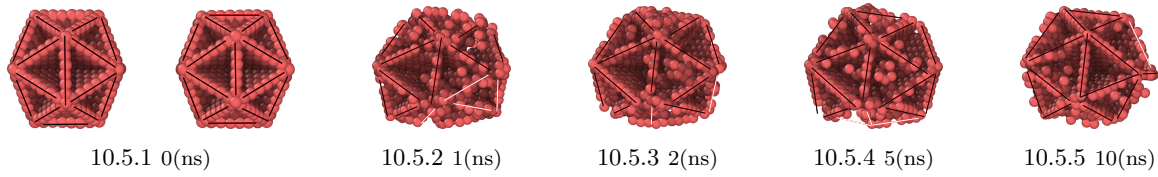


Figura 10.5: Evolución de los planos gemelos en un choque de dos nanopartículas con orientación arista contra arista. Los planos gemelos de las nanopartículas primitivas coinciden por lo que la nueva nanopartícula posee los mismos planos.

Los planos gemelos se forman debido a la tendencia natural que tienen los átomos por acomodarse en estructuras ordenadas FCC. Cuando se acomodan átomos con estructura FCC en regiones vecinas, pero los vectores de los planos no coinciden es que aparecen los planos gemelos en la frontera de dos regiones FCC. Sin embargo, si dicho plano no pertenece a una estructura más estable, que genere triángulos externos en la superficie, el plano gemelo tiende a desaparecer, provocando un desorden en esa región, lo que provoca un nuevo acomodo de átomos en estructuras FCC y el ciclo se repite hasta que la nanopartícula disipe energía o bien, encuentre como generar los planos gemelos de manera estable.

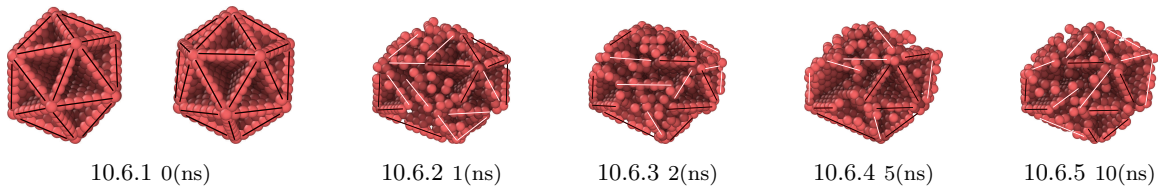


Figura 10.6: Evolución de los planos gemelos en un choque de dos nanopartículas con orientación cara contra una orientación al azar. Los planos gemelos de las nanopartículas primitivas no coinciden por lo que la nueva nanopartícula no logra tener planos gemelos bien definidos.

Es en estos triángulos de planos gemelos que se forman planos (111) en la capa externa de la nanopartícula, por lo que las regiones en donde no se logran definir dichos triángulos aparecen planos distintos, que son energéticamente menos estables. Cada uno de los triángulos es la base de una pirámide invertida que está rellena de átomos FCC. Cuando no se forma la pirámide completa aparecen átomos con orientaciones BCC o sin orientación alguna, que son síntoma de un desorden en la zona en que aparezcan.

Al observar los resultados obtenidos con las 10 orientaciones distintas se puede decir que los sistemas que produjeron un resultado deseado, es decir, un centro bien definido, planos gemelos convergentes a un punto y planos (111) en la mayoría de las caras de la nanopartícula y por consiguiente mas estabilidad energética, fueron las orientaciones: vértice-vértice, vértice-cara, cara-azar, arista-arista, arista-azar y azar-azar.

Los sistemas que no obtuvieron estas características, es decir, que no tenían los planos gemelos convergentes a un centro en común, en algunos casos por falta de planos gemelos, planos en la superficie distintos a los (111) e inestabilidad energética fueron las siguientes orientaciones: vértice-arista, vértice-azar, cara-cara y cara-arista. Con esto puede concluirse que la hipótesis inicial que suponía que la orientación de las nanopartículas en el momento de la colisión influían en la nueva nanopartícula, es verdadera. Sin embargo la orientación de las nanopartículas radica en la posición relativa de los planos gemelos y no de la superficie inicial de contacto.

Apéndice A

Códigos LAMMPS

A.1. Termalización

```
units          metal
boundary       p p p
atom_style     atomic
dimension      3
read_data      termalizado_2057_arista.try

group          plata type 1
mass           1 107.78

neighbor       1 multi
neigh_modify   delay 0
communicate    multi

pair_style     eam/alloy

pair_coeff * * cu_ag_ymwu.eam.alloy Ag Ag

fix            1 all nve
log            termalizado.log
dump           2 all custom 100000 termalizado.try id type x y z vx vy vz fx fy fz
thermo_style   custom step temp epair etotal
thermo_modify  lost warn norm yes
thermo         1000
```

```
timestep      0.001
run           1000000
```

A.2. Corrida arista arista 10(ns)

```
units          metal
boundary        p p p
atom_style      atomic
dimension       3
read_data       Base_p2057_t300_1-1_1-1.try
```

```
group          plata1 type 1
group          plata2 type 2
```

```
mass           1 107.78
mass           2 107.78
```

```
neighbor        1 multi
neigh_modify    delay 0
communicate     multi
```

```
pair_style eam/alloy
pair_coeff * * cu_ag_ymwu.eam.alloy Ag Ag
```

```
fix            1 all nve
log            1-1_1-1.log
```

```
dump           2 all custom 1000 1-1_1-1p2057_t300_v50_s0001_10000000.try id type x y z vx vy vz
thermo_style    custom step temp epair etotal
thermo_modify   lost warn norm yes
thermo          1000
```

```
timestep      0.001
run           10000000
```

```
write_restart restart.1
```

A.3. Corrida arista arista 0.1(ns)

```
units          metal
boundary       p p p
atom_style     atomic
dimension      3
read_data      Base_p2057_t300_1-1_1-1.try

group          plata type 1
group          plata2 type 2

mass           1 107.78
mass           2 107.78

neighbor       1 multi
neigh_modify   delay 0
communicate    multi
print "Antes del potencial"

pair_style eam/alloy
pair_coeff * * cu_ag_ymwu.eam.alloy Ag Ag

fix           1 all nve
log           1-1_1-1_lento.log

dump          2 all custom 10 1-1_1-1p2057_t300_v50_s00001_10000.try id type x y z vx vy vz fx fy fz
thermo_style   custom step temp epair etotal
thermo_modify  lost warn norm yes
thermo        10

timestep      0.0001
run           100000
```

Bibliografía

- [1] M. Bass, E. W. Van Stryland, D. R. Williams, and W. L. Wolfe, *Handbook of optics*, vol. 2. McGraw-Hill, 2001.
- [2] M. Majeed Khan, S. Kumar, M. Ahamed, S. Alrokayan, and M. AlSalhi, “Structural and thermal studies of silver nanoparticles and electrical transport study of their thin films,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 6, no. 1, pp. 1–8, 2011.
- [3] M. Asoro, J. Damiano, and P. Ferreira, “Size effects on the melting temperature of silver nanoparticles: In-situ tem observations,” *Microscopy and Microanalysis*, vol. 15, pp. 706–707, 7 2009.
- [4] A. Maqsood, K. Khan, M. Anis-ur Rehman, and M. Ali Malik, “Physical, Electrical and Magnetic Properties of Nanocrystalline Zr-Mn-Co Prepared by Co-Precipitation Route,” *Journal of Nano Research*, vol. 14, pp. 115–123, Apr. 2011.
- [5] J. S. Kim, E. Kuk, K. N. Yu, J.-H. Kim, S. J. Park, H. J. Lee, S. H. Kim, Y. K. Park, Y. H. Park, C.-Y. Hwang, Y.-K. Kim, Y.-S. Lee, D. H. Jeong, and M.-H. Cho, “Antimicrobial effects of silver nanoparticles.,” *Nanomedicine : nanotechnology, biology, and medicine*, vol. 3, pp. 95–101, Mar. 2007.
- [6] J. L. Elechiguerra, J. L. Burt, J. R. Morones, A. Camacho-Bragado, X. Gao, H. H. Lara, and M. J. Yacaman, “Interaction of silver nanoparticles with HIV-1,” *Journal of nanobiotechnology*, vol. 3, p. 6, Jan. 2005.
- [7] J. R. Morones, J. L. Elechiguerra, A. Camacho, K. Holt, J. B. Kouri, J. T. Ramírez, and M. J. Yacaman, “The bactericidal effect of silver nanoparticles,” *Nanotechnology*, vol. 16, pp. 2346–53, Oct. 2005.
- [8] Q. H. Tran, V. Q. Nguyen, and A.-T. Le, “Silver nanoparticles: synthesis, properties, toxicology, applications and perspectives,” *Advances in Natural Sciences: Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 4, no. 3, p. 033001, 2013.

- [9] D. D. Evanoff and G. Chumanov, "Synthesis and optical properties of silver nanoparticles and arrays.," *Chemphyschem : a European journal of chemical physics and physical chemistry*, vol. 6, pp. 1221–31, July 2005.
- [10] A. D. McFarland and R. P. Van Duyne, "Single Silver Nanoparticles as Real-Time Optical Sensors with Zeptomole Sensitivity," *Nano Letters*, vol. 3, pp. 1057–1062, Aug. 2003.
- [11] E. Hao and G. C. Schatz, "Electromagnetic fields around silver nanoparticles and dimers.," *The Journal of chemical physics*, vol. 120, pp. 357–66, Jan. 2004.
- [12] X. Xing, R. Danell, I. Garzón, K. Michaelian, M. Blom, M. Burns, and J. Parks, "Size-dependent fivefold and icosahedral symmetry in silver clusters," *Physical Review B*, vol. 72, p. 081405, Aug. 2005.
- [13] T. Hawa and M. Zachariah, "Coalescence kinetics of bare and hydrogen-coated silicon nanoparticles: A molecular dynamics study," *Physical Review B*, vol. 71, pp. 1–12, Apr. 2005.
- [14] M. M. Mariscal, S. a. Dassie, and E. P. M. Leiva, "Collision as a way of forming bimetallic nanoclusters of various structures and chemical compositions.," *The Journal of chemical physics*, vol. 123, p. 184505, Nov. 2005.
- [15] S. Zhao and S. Wang, "Coalescence of three silver nanoclusters: a molecular dynamics study," *Journal of Physics: ...*, vol. 8061, 2001.
- [16] S. He, J. Yao, P. Jiang, D. Shi, H. Zhang, S. Xie, S. Pang, and H. Gao, "Formation of Silver Nanoparticles and Self-Assembled Two-Dimensional Ordered Superlattice," *Langmuir*, vol. 17, pp. 1571–1575, Mar. 2001.
- [17] S. Hendy, S. Brown, and M. Hyslop, "Coalescence of nanoscale metal clusters: Molecular-dynamics study," *Physical Review B*, vol. 68, pp. 1–4, Dec. 2003.
- [18] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, and J. Lee, "Monodisperse icosahedral Ag, Au, and Pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation," *ACS nano*, vol. 3, no. 1, pp. 139–148, 2008.
- [19] S. Plimpton, "Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics," *Journal of Computational Physics*, vol. 117, pp. 1–19, Mar. 1995.
- [20] A. Stukowski, "Visualization and analysis of atomistic simulation data with ovito—the open visualization tool," *Modelling and Simulation in Materials Science and Engineering*, vol. 18, no. 1, p. 015012, 2010.
- [21] D. K. Buck and A. A. Collins, "POV-Ray - The Persistence of Vision Raytracer."
- [22] T. Sugimoto, *Monodispersed particles*. Access Online via Elsevier, 2001.

- [23] E. S. Polsen, A. G. Stevens, and A. J. Hart, "Laser printing of nanoparticle toner enables digital control of micropatterned carbon nanotube growth," *ACS Applied Materials and Interfaces*, vol. 5, no. 9, pp. 3656–3662, 2013.
- [24] Y. Sugimoto, P. Pou, O. Custance, P. Jelinek, M. Abe, R. Perez, and S. Morita, "Complex patterning by vertical interchange atom manipulation using atomic force microscopy," *Science*, vol. 322, no. 5900, pp. 413–417, 2008.
- [25] Z. He and I. Kretzschmar, "Template-assisted glad: Approach to single and multipatch patchy particles with controlled patch shape," *Langmuir*, vol. 29, no. 51, pp. 15755–15761, 2013.
- [26] E. Perez-Tijerina, S. Mejia-Rosales, H. Inada, and M. Jose-Yacaman, "Effect of Temperature on AuPd Nanoparticles Produced by Inert Gas Condensation," *Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, pp. 6999–7003, 2010.
- [27] Y. Sun, B. Gates, B. Mayers, and Y. Xia, "Crystalline silver nanowires by soft solution processing," *Nano Letters*, vol. 2, no. 2, pp. 165–168, 2002.
- [28] K.-S. Chou, K.-C. Huang, and H.-H. Lee, "Fabrication and sintering effect on the morphologies and conductivity of nano-ag particle films by the spin coating method," *Nanotechnology*, vol. 16, no. 6, p. 779, 2005.
- [29] H. R. Kaufman, J. J. Cuomo, and J. M. E. Harper, "Technology and applications of broadbeam ion sources used in sputtering. part i. ion source technology," *Journal of Vacuum Science and Technology*, vol. 21, no. 3, pp. 725–736, 1982.
- [30] T. Dedova, O. Volobujeva, M. Krunks, V. Mikli, I. Gromyko, A. Katerski, and A. Mere, "Growth of zno rods on fto electrodes by spray pyrolysis," *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, vol. 49, no. 1, p. 012001, 2013.
- [31] Y. Sun and Y. Xia, "Shape-controlled synthesis of gold and silver nanoparticles," *Science*, vol. 298, no. 5601, pp. 2176–2179, 2002.
- [32] F. Mafuné, J.-y. Kohno, Y. Takeda, and T. Kondow, "Full physical preparation of size-selected gold nanoparticles in solution: laser ablation and laser-induced size control," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 106, no. 31, pp. 7575–7577, 2002.
- [33] T. Tsuji, K. Iryo, N. Watanabe, and M. Tsuji, "Preparation of silver nanoparticles by laser ablation in solution: influence of laser wavelength on particle size," *Applied Surface Science*, vol. 202, no. 1–2, pp. 80 – 85, 2002.
- [34] C. Greulich, J. Diendorf, T. Simon, G. Eggeler, M. Epple, and M. Köller, "Uptake and intracellular distribution of silver nanoparticles in human mesenchymal stem cells," *Acta Biomaterialia*, vol. 7, no. 1, pp. 347 – 354, 2011.

- [35] V. Amendola and M. Meneghetti, “Laser ablation synthesis in solution and size manipulation of noble metal nanoparticles,” *Physical chemistry chemical physics*, vol. 11, no. 20, pp. 3805–3821, 2009.
- [36] A. V. Kabashin and M. Meunier, “Synthesis of colloidal nanoparticles during femtosecond laser ablation of gold in water,” *Journal of Applied Physics*, vol. 94, no. 12, pp. 7941–7943, 2003.
- [37] M. Raffi, A. K. Rumaiz, M. Hasan, and S. I. Shah, “Studies of the growth parameters for silver nanoparticle synthesis by inert gas condensation,” *Journal of Materials Research*, vol. 22, pp. 3378–3384, 12 2007.
- [38] M. Turker, “Effect of production parameters on the structure and morphology of ag nano-powders produced by inert gas condensation,” *Materials Science and Engineering: A*, vol. 367, no. 1–2, pp. 74 – 81, 2004.
- [39] W. Li, S. Seal, E. Megan, J. Ramsdell, K. Scammon, G. Lelong, L. Lachal, and K. A. Richardson, “Physical and optical properties of sol-gel nano-silver doped silica film on glass substrate as a function of heat-treatment temperature,” *Journal of Applied Physics*, vol. 93, no. 12, pp. 9553–9561, 2003.
- [40] G. K. Wertheim, S. B. DiCenzo, and D. N. E. Buchanan, “Noble- and transition-metal clusters: The π -bands of silver and palladium,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 5384–5390, Apr 1986.
- [41] J. Hamilton and P. Logel, “Vapor deposition of silver, gold and palladium on carbon and silicon dioxide in ion-pumped vacuum,” *Thin Solid Films*, vol. 23, no. 1, pp. 89 – 100, 1974.
- [42] T. Yamaguchi, S. Yoshida, and A. Kinbara, “Optical effect of the substrate on the anomalous absorption of aggregated silver films,” *Thin Solid Films*, vol. 21, no. 1, pp. 173 – 187, 1974.
- [43] H. Matzke, G. Rickers, and G. Sørensen, “Inert gas diffusion in silver—i. cold worked silver,” *Acta Metallurgica*, vol. 20, no. 11, pp. 1241 – 1249, 1972.
- [44] L. Verlet, “Computer experiments on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules,” *Phys. Rev.*, vol. 159, pp. 98–103, Jul 1967.
- [45] I. P. Omelyan, “On the numerical integration of motion for rigid polyatomics: The modified quaternion approach,” *Computers in Physics*, vol. 12, no. 1, pp. 97–103, 1998.
- [46] W. G. Hoover, “Canonical dynamics: Equilibrium phase-space distributions,” *Phys. Rev. A*, vol. 31, pp. 1695–1697, Mar 1985.
- [47] S. Nosé, “A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 81, no. 1, pp. 511–519, 1984.

- [48] J. Lennard, “Cohesion,” *Proceedings of the Physical Society*, vol. 43, pp. 461–482, Sep 1931.
- [49] M. Locatelli and F. Schoen, “Global minimization of lennard-jones clusters by a two-phase monotonic method,” tech. rep., Università di Torino, 1999.
- [50] D. J. Wales and J. P. K. Doye, “Global optimization by basin-hopping and the lowest energy structures of lennard-jones clusters containing up to 110 atoms,” *Journal Physics and Chemistry A*, vol. 101, p. 5111, 1997.
- [51] M. W. Finnis and J. E. Sinclair, “A simple empirical n-body potential for transition metals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 50, pp. 45–55, Jul 1984.
- [52] R. Rebonato, D. O. Welch, R. D. Hatcher, and J. C. Bilello, “A modification of the finnis-sinclair potentials for highly deformed and defective transition metals,” *Philosophical Magazine A*, vol. 55, no. 5, pp. 655–667, 1987.
- [53] R. Stoller, G. Odette, and B. Wirth, “Primary damage formation in bcc iron,” *Journal of Nuclear Materials*, vol. 251, no. 0, pp. 49 – 60, 1997. Proceedings of the International Workshop on Defect Production, Accumulation and Materials Performance in an Irradiation Environment.
- [54] X. D. Dai, Y. Kong, J. H. Li, and B. X. Liu, “Extended finnis–sinclair potential for bcc and fcc metals and alloys,” *Journal of Physics: Condensed Matter*, vol. 18, no. 19, p. 4527, 2006.
- [55] M. S. Daw and M. I. Baskes, “Embedded-atom method: Derivation and application to impurities, surfaces, and other defects in metals,” *Phys. Rev. B*, vol. 29, pp. 6443–6453, Jun 1984.
- [56] M. S. Daw, S. M. Foiles, and M. I. Baskes, “The embedded-atom method: a review of theory and applications,” *Materials Science Reports*, vol. 9, no. 7, pp. 251–310, 1993.
- [57] S. M. Foiles, M. I. Baskes, and M. S. Daw, “Embedded-atom-method functions for the fcc metals cu, ag, au, ni, pd, pt, and their alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 33, pp. 7983–7991, Jun 1986.
- [58] Z. Cui, F. Gao, Z. Cui, and J. Qu, “A second nearest-neighbor embedded atom method interatomic potential for li–si alloys,” *Journal of Power Sources*, vol. 207, no. 0, pp. 150 – 159, 2012.
- [59] M. I. Baskes, “Modified embedded-atom potentials for cubic materials and impurities,” *Phys. Rev. B*, vol. 46, pp. 2727–2742, Aug 1992.
- [60] J.-M. Zhang, F. Ma, and K.-W. Xu, “Calculation of the surface energy of {FCC} metals with modified embedded-atom method,” *Applied Surface Science*, vol. 229, no. 1–4, pp. 34 – 42, 2004.
- [61] B. Jelinek, S. Groh, M. F. Horstemeyer, J. Houze, S. G. Kim, G. J. Wagner, A. Moitra, and M. I. Baskes, “Modified embedded atom method potential for al, si, mg, cu, and fe alloys,” *Phys. Rev. B*, vol. 85, p. 245102, Jun 2012.

- [62] J. D. Honeycutt and H. C. Andersen, “Molecular dynamics study of melting and freezing of small lennard-jones clusters,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 19, pp. 4950–4963, 1987.
- [63] G. J. Ackland and A. P. Jones, “Applications of local crystal structure measures in experiment and simulation,” *Phys. Rev. B*, vol. 73, p. 054104, Feb 2006.
- [64] T. M. Tolaymat, A. M. El Badawy, A. Genaidy, K. G. Scheckel, T. P. Luxton, and M. Suidan, “An evidence-based environmental perspective of manufactured silver nanoparticle in syntheses and applications: a systematic review and critical appraisal of peer-reviewed scientific papers,” *Science of the Total Environment*, vol. 408, no. 5, pp. 999–1006, 2010.
- [65] M. Ahamed, M. S. AlSalhi, and M. Siddiqui, “Silver nanoparticle applications and human health,” *Clinica chimica acta*, vol. 411, no. 23, pp. 1841–1848, 2010.
- [66] A. Kuzma, M. Weis, M. Daricek, J. Uhrik, F. Horinek, M. Donoval, F. Uherek, and D. Donoval, “Plasmonic properties of au-ag nanoparticles: Distinctiveness of metal arrangements by optical study,” *Journal of Applied Physics*, vol. 115, no. 5, p. 053517, 2014.
- [67] S. Yu, B. Li, Y. Luo, L. Dong, M. Fan, and F. Zhang, “Preparation of ag-modified (b,p)-codoped tio2 hollow spheres with enhanced photocatalytic activity,” *European Journal of Inorganic Chemistry*, pp. n/a–n/a, 2014.
- [68] B. W. Boote, H. Byun, and J.-H. Kim, “Silver–gold bimetallic nanoparticles and their applications as optical materials,” *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, vol. 14, no. 2, pp. 1563–1577, 2014.
- [69] J. P. K. Doye and D. J. Wales, “Global minima for transition metal clusters described by sutton-chen potentials,” *New Journal of Chemistry*, vol. 22, p. 733, 1998.
- [70] J. Jackson and N. Halas, “Silver nanoshells: variations in morphologies and optical properties,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 105, no. 14, pp. 2743–2746, 2001.
- [71] K. L. Kelly, E. Coronado, L. L. Zhao, and G. C. Schatz, “The optical properties of metal nanoparticles: the influence of size, shape, and dielectric environment,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 107, no. 3, pp. 668–677, 2003.
- [72] S. J. Mejía-Rosales, C. Fernández-Navarro, E. Pérez-Tijerina, J. M. Montejano-Carrizales, and M. José-Yacamán, “Two-stage melting of au-pd nanoparticles,” *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 26, pp. 12884–12889, 2006. PMID: 16805586.
- [73] H. Lu, P. Li, Z. Cao, and X. Meng, “Size-, shape-, and dimensionality-dependent melting temperatures of nanocrystals,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 113, no. 18, pp. 7598–7602, 2009.

- [74] J. V. Rogers, C. V. Parkinson, Y. W. Choi, J. L. Speshock, and S. M. Hussain, “A preliminary assessment of silver nanoparticle inhibition of monkeypox virus plaque formation,” *Nanoscale Research Letters*, vol. 3, no. 4, pp. 129–133, 2008.
- [75] Q. Zhang, J. Xie, J. Yang, and J. Y. Lee, “Monodisperse icosahedral ag, au, and pd nanoparticles: size control strategy and superlattice formation,” *ACS nano*, vol. 3, no. 1, pp. 139–148, 2008.
- [76] M. M. Ali, R. Smith, and S. Hobday, “The structure of atomic and molecular clusters, optimised using classical potentials,” *Computer Physics Communications*, vol. 175, pp. 451–464, oct 2006.
- [77] E. Bitzek, P. Koskinen, F. Gahler, M. Moseler, and P. Gumbsch, “Structural relaxation made simple,” *Physical Review Letters*, vol. 97, no. 17, p. 170201, 2006.
- [78] B. C. Cetin, J. Barhen, and J. W. Burdick, “Terminal repeller unconstrained subenergy tunneling (trust) for fast global optimization,” *Journal of Optimization Theory and Application*, vol. 77, no. 1, pp. 97–126, 1993.
- [79] S. Hobday and R. Smith, “Optimisation of carbon cluster geometry using a genetic algorithm,” *Journal of The Chemical Society-Faraday Transactions*, vol. 93, no. 22, pp. 3919–3926, 1997.
- [80] H. Jiang, W. Cai, and X. Shao, “A random tunneling algorithm for the structural optimization problem,” *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 4, pp. 4782 – 4788, 2002.
- [81] Z. Li and H. A. Scheraga, “Monte carlo-minimization approach to the multiple-minima problem in protein folding,” *Proceedings of the National Academy of Science*, vol. 84, pp. 6611–6615, oct 1987.
- [82] J. Niesse and H. R. Mayne, “Global geometry optimization of atomic clusters using a modified genetic algorithm in space-fixed coordinates,” *Journal of Chemical Physics*, vol. 105, pp. 4700–4706, sep 1996.
- [83] X. Shao, X. Liu, and W. Cai, “Structural optimization of silver clusters up to 80 atoms with gupta and sutton-chen potentials,” *Journal of Chemical Theory and Computation*, vol. 1, no. 4, pp. 762–768, 2005.
- [84] L. Zhan, J. Z. Chen, and W.-K. Liu, “Monte carlo basin paving: An improved global optimization method,” *Physics Review E*, vol. 73, pp. 015701–+, ene 2006.